

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-526711

(P2001-526711A)

(43) 公表日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
B 0 1 J 2/02		B 0 1 J 2/02	Z
2/20		2/20	
C 0 7 C 67/62		C 0 7 C 67/62	
69/732		69/732	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 88 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-543430  
 (86) (22) 出願日 平成10年4月3日 (1998.4.3)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年10月15日 (1999.10.15)  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 8 / 0 1 9 7 5  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 4 6 3 4 2  
 (87) 国際公開日 平成10年10月22日 (1998.10.22)  
 (31) 優先権主張番号 8 7 4 / 9 7  
 (32) 優先日 平成9年4月15日 (1997.4.15)  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)  
 (31) 優先権主張番号 1 0 5 5 / 9 7  
 (32) 優先日 平成9年5月6日 (1997.5.6)  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)

(71) 出願人 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド  
 スイス国, 4057 パーゼル クリベックシュトラッセ 141  
 (72) 発明者 ティボー, ダニエル  
 フランス国, 68730 ミッシェルバックールバリュドラルテンバック 12  
 (72) 発明者 シュミッター, アンドレ  
 フランス国, 68220 エーゲンエーム リュドアルプ 7  
 (74) 代理人 弁理士 尊 経夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低粉塵性安定剤の製造方法

(57) 【要約】

粒状化液としての半冷却した溶融物を使用する低粉塵性安定剤の製造方法のための押出方法、ならびに2, 2'-メチレンビス(4-[1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル]-6-ベンゾトリアゾール-2-イルフェノール)を含む種々の安定剤の新規な非晶質態種、および2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールのβ-結晶質態種およびそれらの製法を記載する。新規な方法は扱いが容易でそして流動性のある生成物を提供し、および新規な態種はそれらの製造、加工、および安定剤としてのそれらの使用に関して利点をもつ。

## 【特許請求の範囲】

1. 本質的に分子量200ないし1500 g/molを有する1または数種の有機化合物よりなる半冷却した熔融物を、あるいは該半冷却した熔融物と、結晶形の該半冷却した熔融物の化合物および他の常用の添加剤から選択される別の成分との混合物よりなる可塑性組成物を、押し出すことからなる低粉塵性安定剤の製造方法。

2. 半冷却した熔融物の各々の主成分の分子量が300-1200 g/molである請求項1記載の方法。

3. 半冷却した熔融物の各々の主成分がそれ自体で10-120℃の範囲にガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有する請求項1記載の方法。

4. 可塑性組成物中の半冷却した熔融成分が5ないし100重量%ある請求項1記載の方法。

5. 請求項1記載の方法により得られるグラニュール。

6. 特にペレット化、熔融造粒、錠剤化または配合のための、押出のための200ないし1500 g/molの分子量を有する1または数種の有機化合物よりなる半冷却した熔融物の使用。

7. 300-1000 g/molの範囲の分子量を有する2またはそれ以上の化合物からなる固体単一相非晶質安定剤。

8. 2, 2'-メチレンビス(4-[1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル]-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール) ;

ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)スルフィド ;

N, N'-ビス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオニル)ヘキサメチレンジアミン ;

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン ;

1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1

, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン ;

1, 3, 5-トリス(4-第三ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベン

ジル) 1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン  
;

ジ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-2-(3, 5-  
-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチル-マロネート;  
2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(1, 1-ジメチルベンジル)フェ  
ニル)ベンゾトリアゾール;

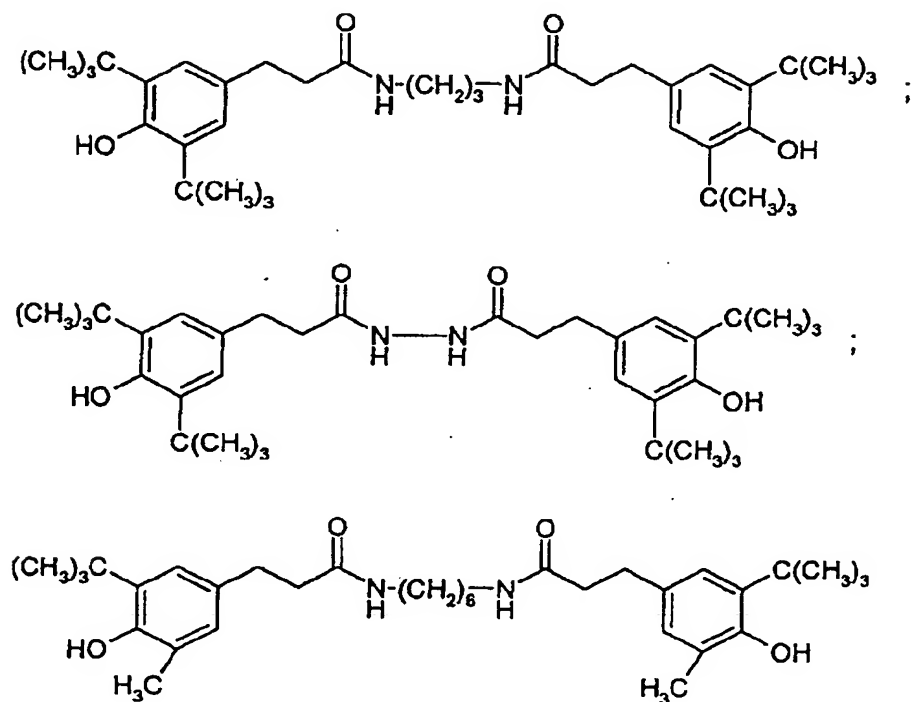
2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-第三ブチルフェニル)ベンゾトリア  
ゾール;

2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾ  
トリアゾール;

5, 7-ジ-第三ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-(9d)-2(3  
H)-ベンゾフラノンおよび5, 7-ジ-第三ブチル-3-(2, 3-ジメチ  
ルフェニル)-(9d)-2(3H)-ベンゾフラノンの異性体混合物;

または

式



で表される化合物の、非晶質固体または半冷却した熔融物。

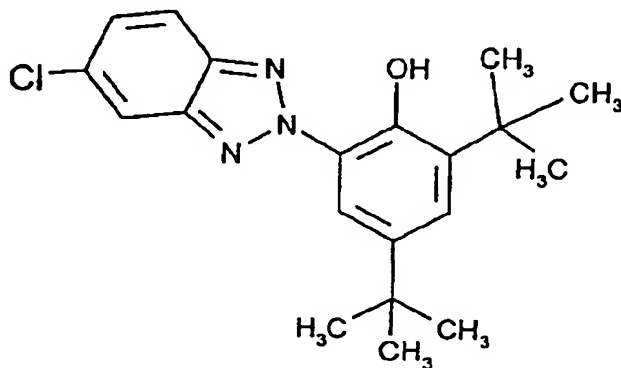
9. 5ないし100重量%の量で請求項8記載の化合物の半冷却した熔融物

または非晶質固体を含む混合物。

10. 請求項8記載の半冷却した熔融物または請求項9記載の半冷却した熔融物を含む混合物の製造方法であって、前記熔融物を、均質相の標準の(regular)融点からガラス転移温度までの温度へ急速に冷却することからなる方法。

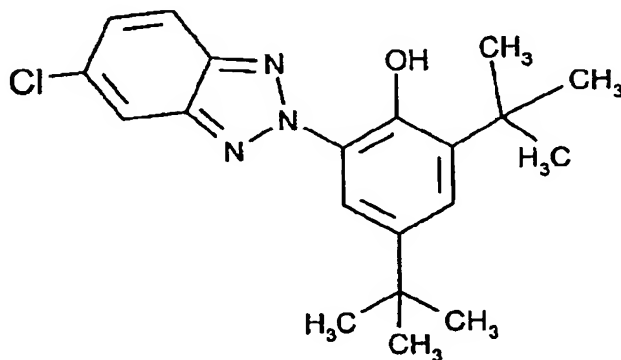
11. 請求項8記載の非晶質固体または請求項9記載の非晶質固体を含む混合物の製造方法であって、熔融物または半冷却した熔融物をガラス転移温度より低い温度へ冷やすことからなる方法。

12. 結晶面間隔が $9.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $4.69 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $3.94 \times 10^{-10} \text{ m}$ および $3.79 \times 10^{-10} \text{ m}$ である、化合物14



の結晶質 $\beta$ -態種。

13. 式



で表される化合物14の種々の態種よりなる混合物であって、請求項12記載の $\beta$ -結晶形の少なくとも40重量%を含む混合物。

14. 化合物14を95℃から融点までの温度範囲において結晶化し、再結晶

化しまたは焼戻し、次いでそれを急速に冷却することからなる請求項12記載の化合物14の $\beta$ -結晶形の製造方法。

15. 非晶質ペンタエリスリトール-テトラキス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオネート)を色安定化するための方法であって、該方法が、有機ホスフィット、ホスホナイトおよび/またはベンゾフラン-2-オンよりなる部類からの安定剤をペンタエリスリトール-テトラキス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオネート)よりなる溶融物に混合しそしてこのように得られた混合物を凝固させることからなる方法。

16. 非晶質ペンタエリスリトール-テトラキス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオネート)を色安定化するための有機ホスフィット、ホスホナイトおよび/またはベンゾフラン-2-オンよりなる部類からの安定剤の使用。

17. a) ペンタエリスリトール-テトラキス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオネート)および

b) ベンゾフラン-2-オン型の化合物の少なくとも1種からなる安定剤組成物。

18. A) 酸化的、熱的および/または化学線的崩壊または増成を受けやすい有機材料、ならびに

B) 安定剤として、請求項8記載の化合物の非晶形、請求項13記載の化合物14の $\beta$ -結晶形および/または請求項17記載の安定剤組成物からなる組成物。

19. 酸化的、熱的または化学線的崩壊または増成に対して有機材料を安定化するための方法であって、該材料に請求項8記載の化合物の非晶形、請求項13記載の化合物14の $\beta$ -結晶形および/または請求項17記載の安定剤組成物を安定剤として添加することからなる方法。

20. 0.01ないし15重量部の安定剤を100重量部の安定化される有機材料に添加することからなる請求項19記載の方法。

21. 有機材料が合成熱可塑性ポリマーである請求項19記載の方法。

22. 1またはそれ以上の慣用の添加剤を他の成分として加える請求項19記

載の方法。

23. 酸化、熱的または化学線的崩壊または増成に対して有機材料を安定化するための請求項 8 記載の化合物の非晶形、請求項 13 記載の化合物 14 の  $\beta$ -結晶形、および／または請求項 17 記載の安定剤組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 低粉塵性安定剤の製造方法

本発明は、半冷却した溶融物(subcooling melt)を押し出すことによる低粉塵性(low dust)安定剤の製造方法に、有機ポリマーの安定化のためのこの方法による生成物の使用に、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-[1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル]-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール)の、新規な非晶質態種(amorphous modifications)に、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールの新規な結晶質態種(crystalline modifications)に、その製造法および加工法にならびにそれらにより安定化された組成物に関する。

低粉塵性でありそしてそのため一般的に取扱のより容易な安定剤の開発はかなりの期間研究されている。；特別な安定剤は、特に無機基材上に固定されたものである(例えば、US-A-5238605号)。

GB-A-2267499は溶融状態での混合による高および低分子量のテトラアルキルピペリジン型安定剤の混合物の製造を記載している。

US-A-5597857はステアリン酸カルシウム溶融物を押し出すことによる低粉塵安定剤の製造方法を記載し；特開昭59-104348号公報およびEP-A-565184もまた溶融物の押出を提案している。DE-A-19541242は結晶性のおよび溶融された塑性添加剤よりなる混合物の錠剤化(pastillising)を提案している。

押出の間における一定の溶融物の使用はその低粘度のため限られた程度でのみ使用可能である。

個々の安定剤の非晶質態種および有機ポリマーを安定化するためのそれらの使用は既に、とりわけEP-A-278579、US-A-4683326、EP-A-255743、US-A-5373040、US-A-5489636、特開昭59-104348、US-5574166に記載されている。それらは一般に、結晶化を防止するために溶融物を急速に冷却する(cooling)〔冷やす(chilling)〕ことにより製造される。EP-A-278579では溶融物を半

冷却することによる非晶質テトラキス〔3-（3，5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル〕メタンおよび結晶質有機ホスフィットよりなる、部分的に結晶質の安定剤混合物の製造を記載する。

EP-A-514784はテトラキス〔3-（3，5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル〕メタンと熔融範囲における温度における脂肪酸塩の無機塩との混合物の押出を記載する。

驚いたことに、低分子量の非晶質安定剤の製造の間に起こる準安定状態である、半冷却した熔融物が押出の間に粒状化液（granulation liquid）またはバインダーとして使用するのに極めて適当であることが見出された。低分子量安定剤の結晶質態種の形成が、常用の方法により可塑性押出組成物のグラニュールへの加工を可能にさせることを意外にも非常に阻害することは注目すべきである。

従って、本発明は低粉塵性安定剤の製造方法であって、200ないし1500 g/molの分子量を有する安定剤の半冷却した熔融物を、または該安定剤の半冷却した熔融物と結晶質安定剤および／または他の慣用の安定剤との混合物の可塑性組成物（plastic composition）を押し出すことからなる方法に関する。このため該可塑性組成物は均質な連続相として半冷却した熔融物と、適当ならばそれに分散させた他の成分（分散相（類））とからなる。

従って、例えばペレット化、錠剤化（pestillation）、熔融造粒および配合のために良好に計量可能な市場価値の高い、低粉塵性の、流動性のおよび貯蔵安定な形態への加工が実質的により容易にまたは全く可能になる。生成物の成形はまた、例えば半冷却した熔融物または混合物を分割することによって、例えば液体状態で滴下することでまたは可塑状態で分割しその後冷却することにより、冷却工程の前またはその間に行うことができる。従って本発明のこの工程はまた、安定剤の半冷却した熔融物を、または安定剤の半冷却した熔融物と結晶質安定剤および／または他の慣用の添加物の混合物よりなる可塑性組成物を押出すことおよび分割することからなる安定剤を粒状化する方法を包含する。押出後の凝固により例えばグラニュールのような低粉塵性安定剤が得られる。

本発明はまた、新規な方法により得られうるグラニュールならびに、特にペレット化、熔融造粒または配合のための安定剤もしくは安定剤混合物を押し出すた



めの半冷却された溶融物の使用にも関する。

半冷却された溶融物は単一相であり、従ってただ一つの単一ガラス転移温度を有し；それは、しかし、1もしくは数種の化合物からなることができ、そして好ましくは1ないし3個の主成分からなる。主成分は、半冷却した溶融物中のその割合が10重量%以上、好ましくは30重量%以上であるような化合物類であると理解すべきである。重要なものはまた、即ち主として、通常60重量%以上、好ましくは70重量%以上の1化合物よりなる半冷却した溶融物である（重量は常に均質な半冷却した溶融物の総重量に基づいている。）。

半冷却した溶融物中のテトラキス〔3-（3，5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル〕メタンは好ましくは80重量%より少なく、より好ましくは0-60重量%である。本発明の特に重要な方法はテトラキス〔3-（3，5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル〕メタンが半冷却した溶融物の主成分でないものである。

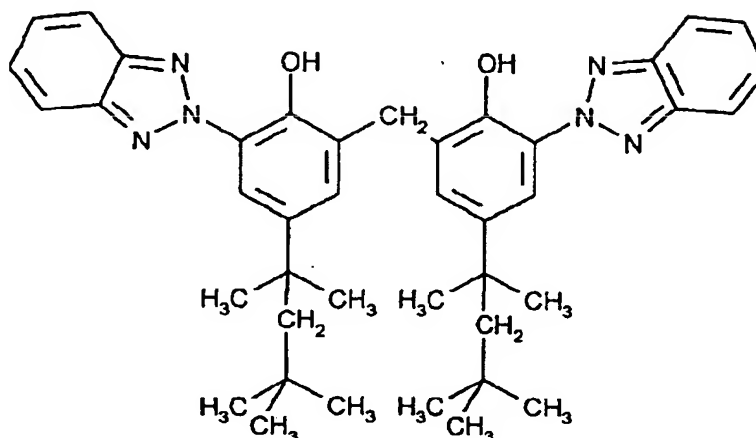
半冷却した溶融物（主成分）を形成する化合物の分子量は通常、300-1200 g/mol、好ましくは300-1000 g/mol、特に好ましくは500-1000 g/molである。これらの化合物は通常1もしくは数種の有機化合物であり、例えば6ないし100個の炭素原子および、適当ならば1ないし30個のO、N、S、P、ハロゲンようなヘテロ原子を有する炭化水素である。主成分を形成し、好ましくはいずれの成分も5重量%よりも多く存在する、化合物の融点（m. p.）は通常130℃以上、好ましくは140℃以上、最も好ましくは170℃以上であり、そしてガラス転移温度（ $T_g$ ）は10-120℃、好ましくは20-100℃の範囲にある。各々ケルビン（K）にて測定した、ガラス転移温度（ $T_g$ ）と融点（m. p.）との比は好ましくは0.6ないし0.9の範囲、より好ましくは0.65ないし0.85の範囲である。

半冷却した溶融物を形成する化合物は通常光安定剤または酸化防止剤であり、例えばそれらは分子量、融点およびガラス転移温度に関する言及された基準に適合するという条件で、これ以降に示したリスト中、項1、2および4の下に言及される化合物である。それらは好ましくは紫外線吸収剤、立体障害性アミン（HALS）、フェノール系酸化防止剤、ホスフィット、ホスファイト、ラクトンよ

りなる部類に属するものである。新規な方法においては、それら自体または混合物として、熔融物を冷やすことで単一相の非晶形でもまた得ることのできるこれらの化合物を使用することが一般に可能である。

以下の化合物は新規な方法で好ましく使用される。

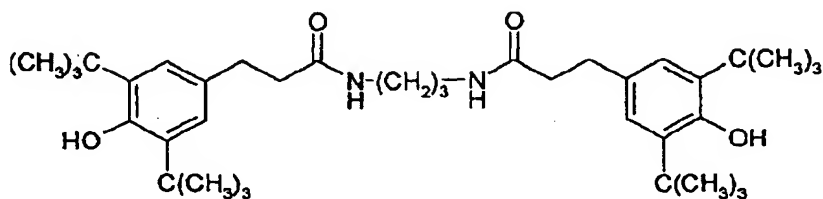
1) 式



で表される 2, 2' -メチレンビス (4 - [1, 1, 3, 3 -テトラメチルブチル] - 6 -ベンゾトリアゾール - 2 -イル - フェノール) (CAS 登録 No. 103597-45-1) 、

2) ビス (2 -メチル - 4 -ヒドロキシ - 5 -第三ブチルフェニル) スルフィド (CAS 登録 No. 000096-69-5) 、

3)



(CAS 登録 No. 069851-61-2) 、

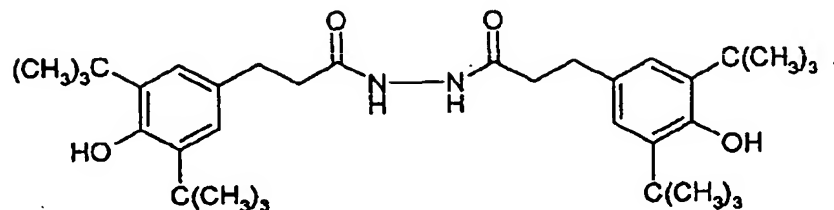
4) N, N' -ビス (3 - [3', 5' -ジ -第三ブチル - 4' -ヒドロキシフェニル] プロピオニル) ヘキサメチレンジアミン (CAS 登録 No. 023128-74-7) 、

5) 1, 3, 5 -トリメチル - 2, 4, 6 -トリス (3', 5' -ジ -第三ブチ

ル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(CAS登録No. 001709-70-2)、

6) 1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン(CAS登録No. 027676-62-6)、

7)

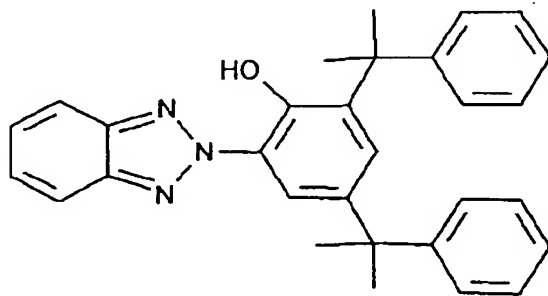


(CAS登録No. 032687-78-8)、

8) 1, 3, 5-トリス(4-第三ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン(CAS登録No. 040601-76-1)、

9) ジ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-2-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート(CAS登録No. 063843-89-0)、

10) 式



で表される2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(1, 1-ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール(CAS登録No. 070321-86-7)、

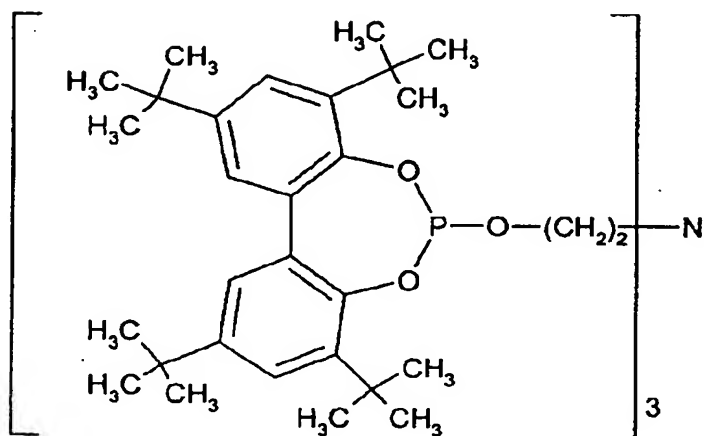
11) 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-第三ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(CAS登録No. 003846-71-7)、

12) 約85重量%の5,7-ジ-第三ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-(9d)-2(3H)-ベンゾフラノンおよび約15重量%の5,7-ジ-第三ブチル-3-(2,3-ジメチルフェニル)-(9d)-2(3H)-ベンゾフラノンよりなる異性体混合物(CAS登録No. 181314-48-7)、

13) ペンタエリスツール-テトラキス(3-[3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピロネート(CAS登録No. 006683-19-8)、

14) 2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(CAS登録No. 3864-99-1)、

15)

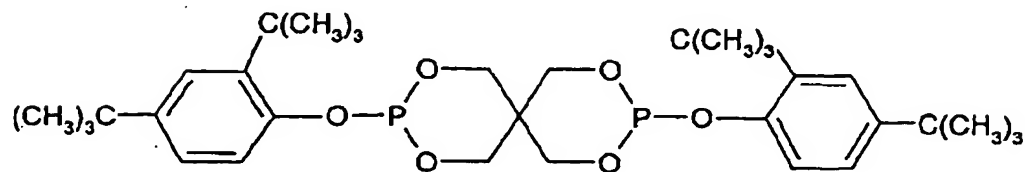


(CAS登録No. 080410-33-9)、

16) トリス(2,4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスフィット(CAS登録No.

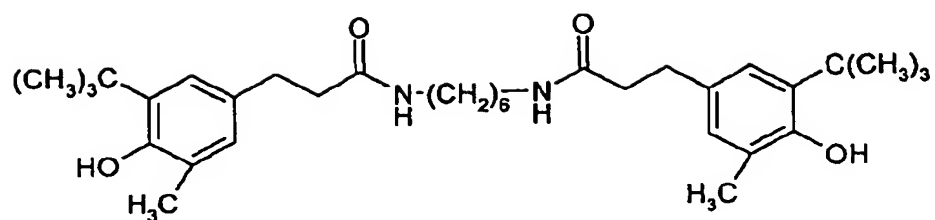
031570-04-4)、

17)



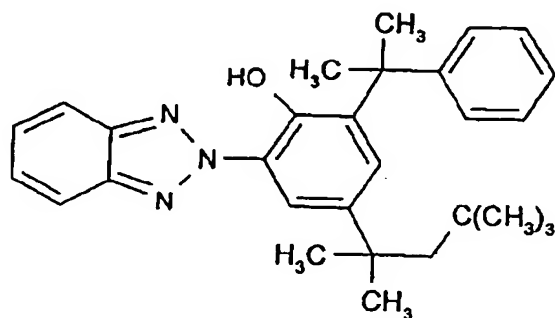
(CAS登録No. 026741-53-7)、

18)



( C A S 登 録 N o . 3 7 0 4 2 - 7 7 - 6 ) ,

19) 式



で表される 2 - [ 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - ( α , α - ジメチルベンジル ) - 5 ' - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) フェニル ] ベンゾトリアゾール

( C A S 登 録 N o . 0 7 3 9 3 6 - 9 1 - 1 ) .

以下に示す表は上記の化合物の分子量 ( M w ) 、融点 ( m . p . ; D S C + 4 ° C / 分 ) 、溶融エンタルピー ( Δ H ) 、ガラス転移温度 ( T g ; D S C + 2 0 ° C / 分 ) および好ましい加工温度 ( T p ) を与える。

化合物	Mw(g/mol)	m. p. (℃)	$\Delta H(J/g)$	T <sub>g</sub> (℃)	T <sub>p</sub> (℃) [約]
1)	658	197	86	70-80	90-140
2)	358	161	113	25-35	40-60
3)	594.8	177	93	55-65	70-100
4)	636.9	160	96.5	50-60	70-130
5)	775	179/243*	200/65*	90-100	105-125
6)	784	220	75	105-115	115-140
7)	553	200/229*	50/120*	65-75	75-100
8)	699	158	20.5	110-120	120-155
9)	685	148	80	40-50	55-145
10)	447.6	139	84	35-45	55-100
11)	323.4	154	88.5	15-25	25-40
12)	350.5	132	90	20-30	40-80
13)	1177.6	105-125*	50-72 *	40-55	65-95
14)	357.9	157	80	20-30	30-40
15)	1465	203	46.5	105-115	130-200
16)	646.9	186	71	35-45	50-70
17)	604	172	65	45-55	65-80
18)	552	163	約120	50-60	70-150
19)	441.4	113	64-65	30-40	50-100

\* 異なる結晶態種

半冷却した溶融物は標準の溶融物を急速に冷却し、最終温度が主成分の融点（m. p.）より下に、好ましくは最も低い融点をもつ成分の標準の(regular)融点（m. p.）より下にする（以降、融点とのみ普通に称する。）ことが都合がよい。最終温度は好ましくはさらに言及される加工温度の範囲内にある。冷却工程はそれ自体公知の方法によって、例えば、溶融物を冷却した押出機に導入し、安定剤を押出機中で溶融し次いで溶融物を相当する冷却帯域内に移送することに

よって、あるいは押出機の外側で半冷却した熔融物を調製することによって、行うことができる。熔融物は化合物の合成からまたは1または数種の化合物から直接生成できる。半冷却した熔融物はまた、結晶質態種のガラス転移温度から融点の温度までの、好ましくは加工温度の範囲に固体の非晶質化合物を速やかに熔融することによっても得ることができる。冷却方法または冷却速度に依存して、熔融物は非晶質または部分的に非晶質の生成物にも加工でき、熔融スクリュウまたは押出機を使用して例えばペレットに加工できる。

驚いたことには半冷却した単一相の熔融物は、溶解された形態で、約0℃までの慣用的な冷却温度を使用する冷却工程によっては非晶形で得ることができないことを意味する、そのガラス転移温度( $T_g$ )が10℃より低い化合物の、より少ない割合、例えば40重量%まで、特に30または20重量%までを含むことも可能であること；該前提条件は結果として得られる相のガラス転移温度が10℃より高く、特に20℃より高いということである；がさらに見出された。これらの化合物もまた通常、半冷却した熔融物を形成する化合物のために上に示した光安定剤または酸化防止剤の群に属する。

半冷却した熔融物およびそれに分散され得る成分は押出可能な可塑性組成物を形成する。新規な押出物における半冷却した熔融物成分は好ましくは可塑性組成物の5ないし100重量%、より好ましくは20ないし100重量%、最も好ましくは50ないし100重量%である。存在する場合、他の分散成分は加工温度において好ましくは結晶質である。分散された他の成分は通常常用の添加剤、例えば可能な補助添加剤として以下に言及される部類および物である。特にフェノール系酸化防止剤、有機ホスフィットまたはホスホナイトならびに立体障害アミンを使用するのが好ましい。

押出は、これとの関係において適当な焼戻し (tempering) とともに、多くの場合スクリュウを介し可塑性組成物の移送を保証するいずれかの方法として理解されるべきである。可塑性組成物は通常、さらに混合されおよび／または焼戻される帯域を通過後に、例えばグラニュール、ペレットまたはストランドに成形される。

この塑性添加剤（安定剤）は、一軸または二軸スクリュウ押出機内で有利に加工される。このような押出機はプラスチック加工工業において公知でありそして例えばバス（Buss）社（スイス）、ブラベンダー（Brabender）社（ドイツ）、ヴェルナー アンド プファイデルアー（Werner and Pfeleiderer）社（ドイツ）またはビウラー（Bühler）社（スイス）によって市販されている。

未だ軟質の（still-soft）押出された生成物がカットされる後もしくはまたその間、およびダイまたは孔開板を通過した後、グラニューールの粒子は多くの場合冷却される。冷却は水による（例えば、水中にて、ウォーターフィルム、ウォーターリング等を介して）または空気による（例えばエアーフィルム、エアーボルテックス等）またはそれらを組合わせる、湿潤冷却の形態で行うことができる。水による冷却は順に、脱水および乾燥（好ましくはボルテックスドライヤーまたは流動床ドライヤー）を必要とする。これらの冷却法の技術的な実施法は公知である。技術的状況において通常使用する押出造粒および磨砕法とは対照に、造粒は好ましくは材料が実際の冷却段階の前の未だ可塑状態の内に行われる。

可塑性組成物の加工温度は好ましくはおおよそ均質相の標準の融点（ $m. p.$ ）とガラス転移温度（ $T_g$ ）との中間である。加工温度は好ましくは  $T_{min}$  ないし  $T_{max}$  の範囲にあり、

$(m. p.) - (T_g) = \Delta$  の場合：

$$T_{min} = T_g + 0.2 \Delta$$

$$T_{max} = T_g + 0.6 \Delta \text{ であり；}$$

特に好ましくは：

$$T_{min} = T_g + 0.3 \Delta$$

$$T_{max} = T_g + 0.5 \Delta \text{ である。}$$

この見地の他に、本発明は新規な方法によって得られうるグラニューールならびに特にペレット化、熔融造粒または配合のための、押出のための安定剤の半冷却した熔融物の使用に関する。

実施および冷却条件に依存して、新規な方法は結晶質の、部分的に結晶質の、または完全に非晶質の生成物を与える。

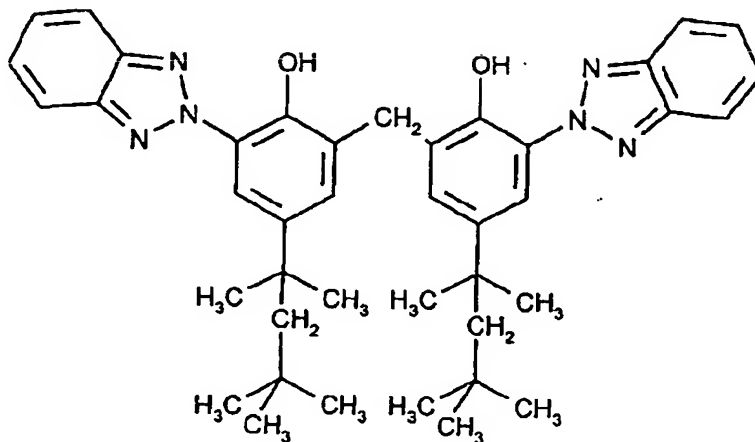


従って、本発明はまた  $300 - 1000 \text{ g/mol}$  の範囲の分子量を有する2  
またはそれ以上の化合物よりなる単一相非晶質安定剤にも関する。

#### 新規な非晶質態種

本発明はこれまではそれらの結晶質態種のみが知られていた安定剤の新規な非  
晶形、主に以下の化合物にもまた関する：

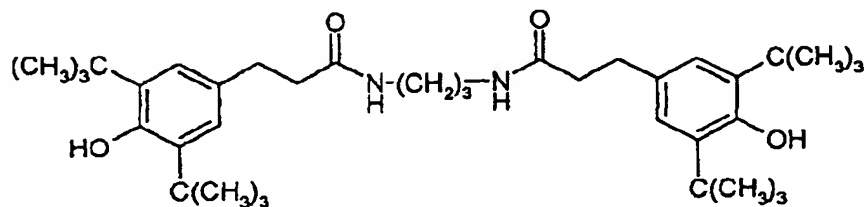
##### 1) 式



で表される2, 2'-メチレンビス(4-[1, 1, 3, 3-テトラメチルブチ  
ル]-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール) (CAS登録No. 1  
03597-45-1)、

2) ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)スルフィド  
(CAS登録No. 000096-69-5)、

##### 3)



(CAS登録No. 69851-61-2)、

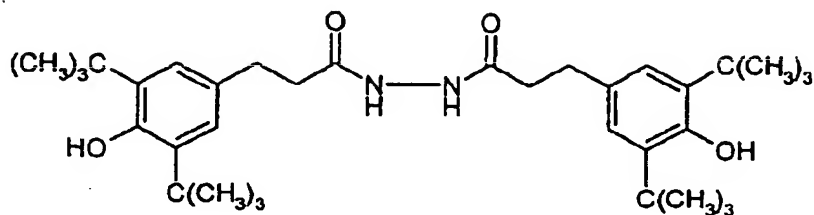
4) N, N'-ビス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフ  
ェニル]プロピオニル)ヘキサメチレンジアミン (CAS登録No. 02312  
8-74-7)、

5) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-第三ブチ

ル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(CAS登録No. 001709-70-2)、

6) 1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)トリオン(CAS登録No. 027676-62-6)、

7)

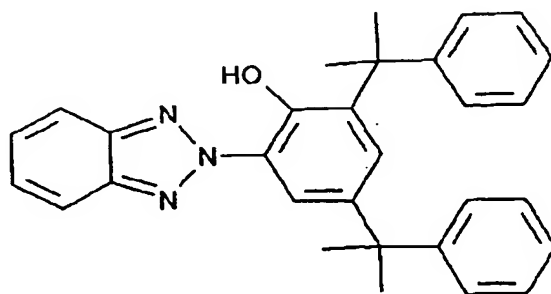


(CAS登録No. 032687-78-8)、

8) 1, 3, 5-トリス(4-第三ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)トリオン(CAS登録No. 040601-76-1)、

9) ジ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-2-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート(CAS登録No. 063843-89-0)、

10) 式

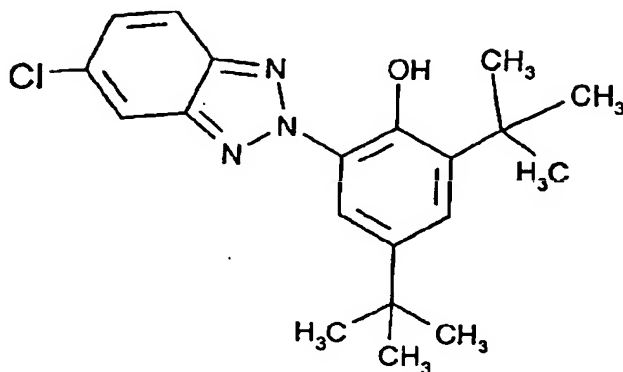


で表される 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(1, 1-ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール(CAS登録No. 070321-86-7)、

11) 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-第三ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(CAS登録No. 003846-71-7)、

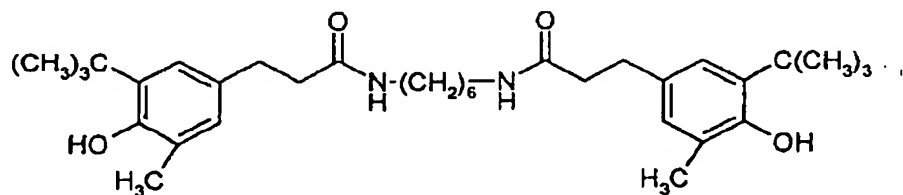
12) 5, 7-ジ-第三ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-(9d)-2(3H)ベンゾフラノンおよび5, 7-ジ-第三ブチル-3-(2, 3-ジメチルフェニル)-(9d)-2(3H)ベンゾフラノンの異性体混合物;

14) 式



で表される2, 4-ジ-第三ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール(CAS登録No. 3864-99-1)と同義の2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、

18)



(CAS登録No. 37042-77-6)。

異性体混合物である化合物12はCAS登録No. 181314-48-7を有し、約85重量%の5, 7-ジ-第三ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-(9d)-2(3H)ベンゾフラノンおよび約15重量%の5, 7-ジ-第三ブチル-3-(2, 3-ジメチルフェニル)-(9d)-2(3H)ベンゾフラノンよりなる。

これらの化合物は同時に、最初に記載した押出法における使用に特に好ましい化合物である。

言及した化合物は光、熱および酸素の有害な作用に対して有機材料を安定化するために有効である。化合物(1)およびその使用は特にUS-A-4812498、US-A-4948666、US-A-4681905に記載され、およびUS-A-5229521及びUS-A-4812498にはその製造が記載され；化合物(14)は紫外線吸収剤として特に有効であり、及びその製造は特にUS-A-4001266、US-A-4041044、US-A-4219480、US-A-4230867及びUS-A-4999433に記載され；化合物(14)の公知の $\alpha$ -態種は、純粋な形態で、約156℃の融点を有し、登録商標チヌビン(Tinuvin®)327の名の下で商業的に入手可能である。

化合物1-12、14および18の新規な非晶形は例えばCu-K $\alpha$ 放射線によるラインフリーのX線回折ダイアグラムを与える。それらはまた、例えば化合物14ではそれは20-30℃、特に20-25℃の範囲にあるそれらのガラス転移温度( $T_g$ )によって特徴づけられる。

化合物1-12、14およびまた18の非晶形の製造は、新規な方法により、または特に熔融物を、好ましくは融点より少し上またはより高い温度、代表的には融点より1-30℃上の温度から出発して、ガラス転移温度( $T_g$ )より下の温度、例えば $T_g$ よりも20-50℃下の温度まで、急速に冷却する(冷やす)ことによって、都合よく行われる。

これは公知の方法、例えば冷却した表面(例えば冷却コンベアー)への適用によって、冷却した非反応性液体内への導入によって、または気体、例えば空気または窒素の流れによる冷却によって行うことができる。固体または液状冷却媒体の温度は好ましくは、100℃より下であり、特に50℃より下であり、例えば

0-50℃、好ましくは5-20℃の範囲であり；冷却するための気体の流れの温度は好ましくは20℃以下、例えば0-20℃、好ましくは0-10℃の範囲である。

化合物14の非晶形の製造は好ましくは159℃以上の温度から出発して20℃以下の温度までの温度に化合物の熔融物を急速に冷却する(冷やす)ことによって都合良く行われる。これらは公知方法、例えば冷却した表面への適用によっ

て、冷却した非反応性液体内への導入によって、または気体、例えば空気または窒素の流れによる冷却によって行われる。冷媒の温度は好ましくは、20℃より下であり、特に10℃より下であり、例えば-10ないし+15℃、好ましくは-5ないし+5℃の範囲である。

この様に得られた非晶質固体は公知の方法、例えば磨砕することによっていずれかの所望の粒径に粉碎され、生成物の温度はガラス転移温度より下で都合よく保たれる。

新規な非晶質態種は、とりわけ、製造、より先の加工および使用において多くの利点によって結晶質態種とは区別される。溶融物をそのガラス転移温度より低い温度に急速に冷却することは、例えば結晶化の熱が放出されないこととなり、(化合物(1)の場合、約85-88 J/g)、その結果、冷却により除去されるべきより少ないエネルギーの必要性および酸化を受けやすい生成物の冷却時間を減少させることができる。安定化される材料中への混合および分配はさらに融解の加熱がないことによって容易になる。新規な態種は一方では潤滑油、滑剤、ウレタン、プレポリマー等のような有機溶媒に、および他方では例えば有機ポリマーのような安定化されるべき有機材料により容易におよび均質に溶解される。従って、基質中により均一な分配を達成し、不均質を防ぎ並びに良好な加工性および優れた有効性を得ることが可能である。

加えて、半冷却した溶融物の塑性準安定状態は、純粋な非晶形かまたは新規な非晶質態種と慣用の結晶形および/または他の慣用の添加剤との混合物のいずれかが使用され得る押出機内での加工を可能にする。

本発明はまた、半冷却した溶融物または化合物1-12、14および18の1もしくは数種の非晶質固体、結晶質化合物および/または慣用の安定剤からなる

混合物であって、該混合物中、該新規な非晶質態種の割合が、好ましくは5ないし100重量%、特に20ないし100重量%であり、特に、該慣用の安定剤は固体であるかまたは非晶質でもあり得る。

この関係で特別に重要なものは、通常、非晶質の単一の化合物のように同様の有利な適用特性を有する非晶質混合物である。上記で言及したような低分子量化

化合物の多くは熔融物中で互いに溶解しそして共融混合物を形成することができる。混合物においては最も低い融点を有する成分は1または数種の他の成分のための溶媒としての役割も可能である。このように、ただ1つの単一のガラス転移温度  $T_g$  を有することを特徴とする、複数成分の単一相非晶質混合物を得ることが可能である。

個々の化合物の相互作用によって、混合物は物理的に新規な非晶質の構造を有し、その  $T_g$  値は個々の非晶質態種の  $T_g$  値およびそれらの濃度から導きだされる。従って、これらの化合物を互いに混合物することによりまたは、公知であり非晶質態種を有する化合物 No. 13, 15, 16, 17 のような他の低分子量添加剤を混合することにより、単一相の微小均質性混合物 (microhomogeneous) を選択的に製造することが可能である。結晶形のみが知られ、その  $T_g$  が  $15^{\circ}\text{C}$  より著しく低い幾つかの添加剤 (例えば化合物, ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セバケート) を少量で使用することさえも可能である。一方で容易におよび低温で (エネルギー的に好ましく、ある種の適用に有利である) 熔融する非晶質安定剤を、そして他方で良好な貯蔵安定性を、保証するため化合物の技術的組合せによって、ガラス転移温度はここで好ましくは  $40$  と  $100^{\circ}\text{C}$  との間に調製できる。

#### 化合物 14 で表される新規な結晶質態種

新規な結晶態種 ( $\beta$ -形; 高温変性) が特定の温度範囲で 2- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール (化合物 No. 14) を平衡にさせることにより得られうることがさらに見出された。この結晶質態種は、より高い嵩密度および密嵩密度 (compacted bulk density)、流動性、改良された基質への分散性および扱いの際のより少ない粉塵の発生のような性能特性の強化によって常用の  $\alpha$ -結晶形とは区別され、そしてこの態種は

また本発明の目的を構成する。

化合物 14 の新規な  $\beta$ -態種の物理特性は  $\alpha$ -態種と比較して、多くの違いを有し、その幾つかは以下に示すとおり見出されている。

	$\alpha$ - 態種	$\beta$ - 態種
融点	156℃	158℃
ベンジルアルコールとの接触角	24.5°	19.5°
疎嵩密度 (loose bulk density)	0.39 kg / ℓ	0.49 kg / ℓ
密嵩密度 (compacted bulk density)	0.72 kg / ℓ	0.79 kg / ℓ
圧縮性	46%	38%
静置の角度 (angle of repose)	54°	50°
流動因子 (Jenikeによる)	1.6	2.6

以下の表は公知の  $\alpha$  - 形ならびに新規な  $\beta$  - 結晶形について X - 線回折 (Cu - k $\alpha$  放射線 ; Guinierカメラを使用する透過ジオメトリーの粉体ダイアグラムの測定) により測定された結晶面間隔 ( $d$ , Å =  $10^{-10}$  m で示される) および反射強度 (reflection intensities) (可視的に測定された) を示す :

$\alpha$  - 態種

<u>d [ Å ]</u>	<u>強度</u>
16.0	中
9.8	強
8.6	非常に弱い
8.0	非常に強い
6.4	弱
5.99	中
5.61	弱
5.43	弱
5.07	非常に弱い
4.83	強
4.58	強
4.55	強
4.30	弱
4.04	非常に弱い
3.99	強
3.87	非常に強い
3.71	非常に弱い
3.63	非常に弱い
3.20	非常に弱い
3.13	中
3.10	非常に弱い
3.04	弱
2.94	中
2.90	非常に弱い

 $\beta$  - 態種

<u>d [ Å ]</u>	<u>強度</u>
16.1	弱
9.4	強
8.0	非常に強い
7.2	弱
5.88	弱
5.61	中
5.42	弱
5.37	弱
5.22	非常に弱い
4.84	強
4.69	強
4.49	中
4.18	非常に弱い
4.15	非常に弱い
3.94	非常に強い
3.79	中
3.63	非常に弱い
3.62	非常に弱い
3.43	非常に弱い
3.34	非常に弱い
3.23	中
3.20	非常に弱い
3.09	非常に弱い
3.03	中
2.92	弱

$\beta$  - 形の特徴は例えば、 $d = 9.4 \times 10^{-10} \text{ m}$  に ;  $d = 4.69 \times 10^{-10} \text{ m}$  に ;  $d = 3.94 \times 10^{-10} \text{ m}$  におよび  $d = 3.79 \times 10^{-10} \text{ m}$  における結晶面に ;



間隔 ( d ) に相当する反射角である ( 高または中強度 ) 。

化合物 14 の本発明による変性は 70℃ より上の、好ましくは 95℃ より上の、さらに好ましくは 106℃ より上の温度で化合物を平衡にさせ次いでそれを好ましくは 15 - 20℃ 以下の温度に急速に冷却することにより得られうる。平衡化のために適当なもの例えば新規な方法における押出の間の、例えば混合を伴う焼戻しならびに溶解および／または熔融工程である。冷却工程の前の結晶化は  $\beta$  - 結晶形を与え、非晶形は他の方法で得られる。

$\beta$  - 結晶形の製造は化合物 14 を 70℃ より上の、代表的には 95℃ - 106℃ より上の、さらに好ましくは 106℃ より上の温度で化合物を結晶化することによって、あるいは 70℃ から、好ましくは 95℃ から、最も好ましくは 106℃ からの温度範囲において、および  $\alpha$  - 結晶形の融点で、即ち代表的には 106℃ ないし 155℃、好ましくは 110℃ ないし 150℃ の範囲で、 $\alpha$  - 結晶形を焼戻すことによって、その後代表的には 50℃ 以下、好ましくは 15 - 30℃ または室温 ( 20 - 25℃ ) 以下へ得られた  $\beta$  - 結晶形の急速冷却することと共に行われる。

結晶化は技術的に慣用の方法によって、例えば融点未満に保持された化合物の溶液または半冷却した熔融物からの結晶化により、または熔融物を冷却することにより行われる。

70℃ より上、例えば 95 - 106℃ より上または 156℃ より上の温度から、50℃ もしくは室温までの冷却工程は連続的に、または断続的に行うことができ、この冷却速度は 95℃ から 156℃ までの、好ましくは 106 - 150℃ の範囲で減速または停止される。冷却工程は生成物の成形、例えば造粒または錠剤化と有益に組み合わせることもまた可能である。具体的方法の代表例は流動床造粒または小球化 (prilling) である。

焼戻のためには化合物は直接または適当な溶媒、例えば充分高い沸点を有するキシレン、トルエンまたはキシレンおよびブタノールとの混合物を添加して、都合よくは 20 分ないし 24 時間、言及した範囲の温度に加熱される。次に冷却は

上記に示したと同様に行われる。

適当な溶媒は、例えば、常圧で95℃より著しく高い、特に106℃より高い沸点を有する溶媒であり、好ましくは、アルコール、またはトルエン、キシレンまたはメシレンまたはそれらの混合物のような炭化水素である。より低い沸点を有する溶媒の使用も可能であり、この場合、溶媒が言及した温度範囲で液体のままにあるように圧力を有益に増加させる。このような溶媒は、続いて最初に述べた高沸点溶媒よりもより容易に除去することができる。

溶媒を使用する場合、化合物14はまた完全にまたは部分的に溶解させることもでき、次いで、とりわけ、言及した温度範囲のより低い範囲、例えば70-100℃、95-110℃または106-120℃への緩やかな冷却によって、および／または蒸留による溶媒の除去によって、溶解された成分の結晶化が達成できる。

必要ならばβ-結晶生成物は、磨砕、圧縮、押出または造粒のような公知の方法によってのいずれか他の所望の提供形態および粒径にさせることができる。

新規な態種の互いとのおよび慣用のα-結晶態種との混合物の使用はまた、純粋なα-結晶態種の使用を越える、言及した類の利点をも有する。化合物14の種々の態種からなる新規な混合物は好ましくは少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも60重量%を、より好ましくは少なくとも80重量%のβ-結晶および／または非晶形ならびに50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下の他の成分を含む（各々は混合物の総重量に基づく）。

化合物14の新規なβ-態種の他の利点は、より均一な配分がその中で達成され、不均質性を防ぎおよび優れた効力が保証されるように、一方では潤滑油、潤滑剤、ウレタン、プレポリマー等の有機溶媒中への、他方では例えば有機ポリマーのような安定化される有機材料への、より容易なおよびより均質な溶解性にある。

化合物14の新規な態種はまた光、酸素または熱による損傷に対して有機材料、特にここ以降で言及する有機ポリマーを安定化するために特に適当である。新規な態種は光安定剤（紫外線吸収剤）として非常に特別に適している。

化合物 No. 13 の色安定化

非晶質ペンタエリスリトール-テトラキス- (3- [3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル] プロピオネート) (CAS登録番号006683-19-8; 化合物 No. 13)、それは通常合成の間無色粉末として得られ、貯蔵中速やかに暗色になり、製品は緑がかったないし黄色の色調になる(緑色化)。貯蔵条件、特に光および酸素への曝露によって、通常約4-12週後に望ましくない影響を生ずる。

新規な押出方法におけるこの化合物を含む混合物の使用は、驚いたことにある種の添加剤の下では非晶質化合物13の色安定性が著しく改善され、緑色化作用が防止されるかまたは少なくとも非常に大きく減速されることを示す。微小均質非晶質混合物が得られることはこれに関連して重要である。

このためこの見地のもう一つの局面は、本発明は非晶質ペンタエリスリトール-テトラキス (3- [3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル] プロピオネート) の色を安定にするための方法であって、有機ホスフィット、ホスホナイトおよび/またはベンゾフラン-2-オンよりなる部類の安定剤を、ペンタエリスリトール-テトラキス (3- [3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル] プロピオネート) の熔融物へ混合し、そしてこの混合物を急速に冷却することにより得られることからなる方法にも関する。

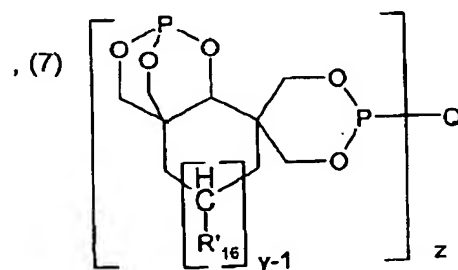
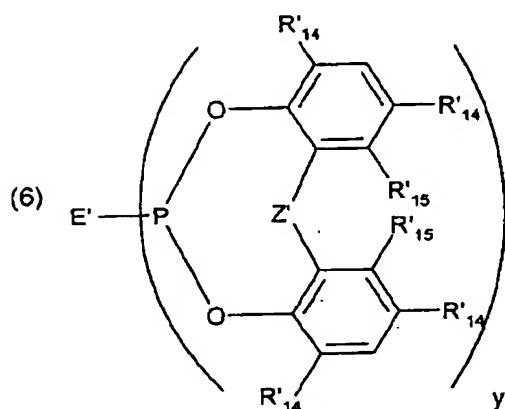
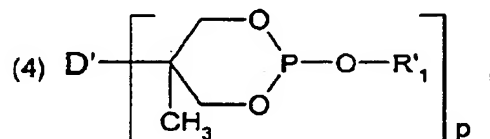
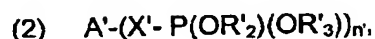
非晶質ペンタエリスリトール-テトラキス (3- [3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル] プロピオネート) の色を安定化するための有機ホスフィット、ホスホナイトおよび/またはベンゾフラン-2-オンよりなる部類の安定剤の使用は本発明の他の目的である。

この方法により色安定化された化合物 No. 13 は安定剤とともに微小均質相を形成する。この相における安定剤成分 (有機ホスフィット、ホスホナイトおよび/またはベンゾフラン-2-オン) は好ましくは少なくとも1重量%、代表的には1-95重量%、特に5-90重量%、より好ましくは5ないし55重量%であるのが好ましい。

部分的に非晶質のまたは、好ましくは単一相の非晶質の色安定化された化合物 No. 13 を与える冷却法は新規な非晶質態種の製造のために上述された方法で

このことに関し、ホスフィットおよび有機ホスフィットは式： $P(OR)_3$ 、(基中、基 R はヘテロ原子を含むことのできる炭化水素基を表し、3つの基 R のうち最大2つがさらに水素原子を表することができる。)で表される化合物を意味すると理解するべきである。ヘテロ原子は炭素原子および水素原子を除く全ての原子であり、特に N, O, F, Si, P, S, Cl, Br, Sn および I 原子である。

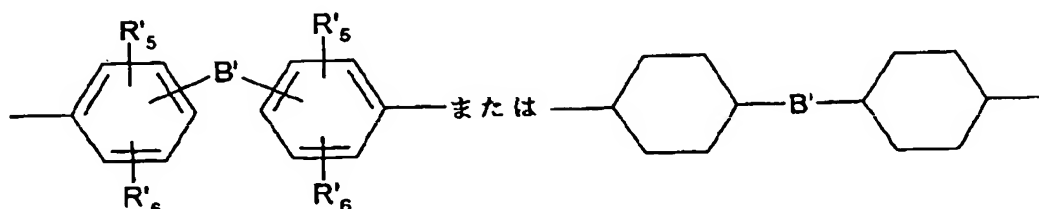
本発明の方法で好ましく使用されるホスフィットまたはホスホナイトは下式（１）ないし（７）のうちの一つに相当するものである。



$n'$  は 2, 3 または 4 を表し;  $p$  は 1 または 2 を表し;  $q$  は 2 または 3 を表し、

$r$  は 4 ないし 12 を表し； $y$  は 1, 2 または 3 を表し；および  $z$  は 1 ないし 6 を表し；

$n'$  または  $q$  が 2 である場合、 $A'$  は炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基；  
 $-S-$ 、 $-O-$  または  $-NR',-$  によって中断された炭素原子数 2 ないし 12 のアルキレン基；式：



のうちの一つの基またはフェニレン基を表し；

$n'$  または  $q$  が 3 である場合、 $A'$  は式  $-C_3H_7-$  で表される基を表し；

$n'$  が 4 である場合、 $A'$  は式  $C(CH_3)_4$  で表される基を表し；

$n'$  が 2 である場合、 $A''$  は  $A'$  の意味を有し；

$B'$  は式  $-CH_2-$ ； $-CHR',-$ ； $-CR', R',-$  で表される基； $-S-$  または直接結合；または炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキリデン基；または 3, 4 および / または 5 位において 1 ないし 4 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって置換されたシクロヘキシリデン基を表し；

$p$  が 1 である場合、 $D'$  はメチル基を表しおよび  $p$  が 2 である場合、 $D'$  は  $-CH_2OCH_2-$  を表し；

$y$  が 1 である場合、 $E'$  は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、式  $-OR',-$  で表される基またはハロゲン原子を表し；

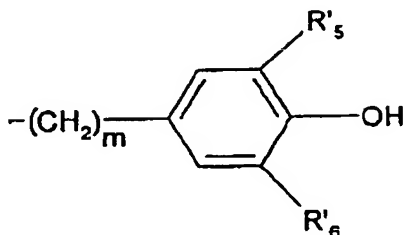
$y$  が 2 である場合、 $E'$  は式  $-O-A''-O-$  で表される基を表し；

$y$  が 3 である場合、 $E'$  は式  $R',-C(CH_2O),-$  で表される基を表し；

$Q'$  は少なくとも  $z$  価のアルコールまたはフェノールの基を表し；該基はアルコール性またはフェノール性 O 原子（群）を介して P-原子（群）に結合する；

$R'_1$ 、 $R'_2$  および  $R'_3$  は各々互いに独立して、炭素原子数 1 ないし 30 のアルキル基；ハロゲン原子、 $-COOR',-$ 、 $-CN$  または  $-CONR', R',-$  で置換された炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基； $-S-$ 、 $-O-$  または  $-$

N R' , - により中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキル基 ; フェニル - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基 ; 炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、フェニル基またはナフチル基 ; 各々ハロゲン原子、合計ないし 18 個の炭素原子を含む、1 ないし 3 個のアルキル基もしくはアルコキシ基でまたはフェニル - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された、フェニル基またはナフチル基 ; または式



( 基中、m は 3 ないし 6 の範囲の整数を表す。 )

で表される基を表し ;

基 R' , , または基類 R' , は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基 ; またはアルキル部分に 1 ないし 4 個の炭素原子を含むフェニルアルキル基を表し ;

R' , および R' , は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、または炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル基を表し ;

q = 2 の場合、R' , および R' , は、各々互いに独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、または一緒になって 2, 3 - ジヒドロペンタメチレン基を表し ; および

q = 3 の場合、R' , および R' , は、メチル基を表し ;

置換基 R' , は各々互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 9 のアルキル基またはシクロヘキシル基を表し ;

置換基 R' , は各々互いに独立して水素原子またはメチル基を表し ; および

R' , は水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、そして数個の基 R' , が存在する場合は基 R' , は同じかまたは異なっており ;

X' および Y' は各々直接結合または - O - を表し ; および

Z' は直接結合 ; - CH<sub>2</sub> - ; - C ( R' , ) - または - S - を表す。 ] 。

特別に好ましい工程は、ホスフィットまたはホスホナイトが、  
 式中、 $n'$  が数 2 を表しおよび  $y$  が数 1 または 2 を表し；  
 $A'$  が炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基； $p$ -フェニレン基または  $p$ -ビフェニレン基を表し；  
 $y = 1$  の場合、 $E'$  は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、 $-OR_1$  またはフルオロ基を表し； $y = 2$  の場合、 $E'$  は  $p$ -ビフェニレン基を表し；  
 $R'_1$ 、 $R'_2$  および  $R'_3$  は各々互いに独立して、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基；フェニル-炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基；シクロヘキシル基；フェニル基；合計 1 ないし 18 個の炭素原子を含む、1 ないし 3 個のアルキル基で置換されたフェニル基を表し；  
 置換基  $R'_4$  は、各々互いに独立して水素原子または炭素原子数 1 ないし 9 のアルキル基を表し；

$R'_5$  は水素原子またはメチル基を表し；

$X'$  は直接結合を表し；

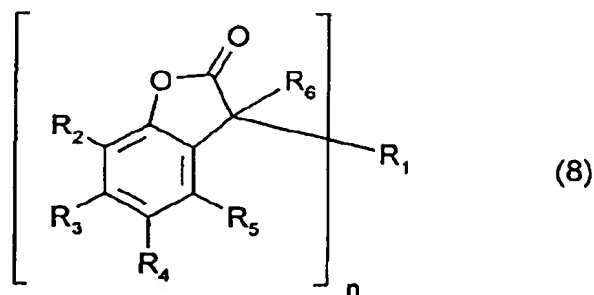
$Y'$  は  $-O-$  を表し；および

$Z'$  は直接結合または  $-CH(R'_6)-$  を表す、

式 (1)、(2)、(5) または (6) の一つである。

特に技術的に興味深いものはここより後の、可能な補助安定剤のリスト中、第 4 項に列挙されるホスフィットまたはホスホナイトである。

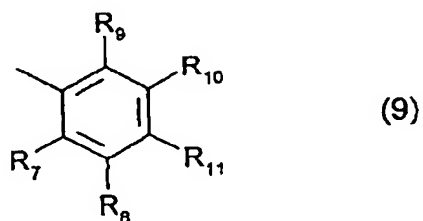
新規な方法において、式 (8)



に相当するこれらのベンゾフラン-2-オンが好ましく使用される。

式中、 $n$  は 1 または 2 を表し； $n$  が 1 であるとき、 $R_1$  はおのおの未置換の、

または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、フェニルアミノ基またはジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）-アミノ基で置換された、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチル基、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ナフチル基、チェニル基、ベンゾ〔b〕チェニル基、ナフト〔2, 3-b〕チェニル基、チアントレニル基、ジベンゾフリル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタルアジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、 $\beta$ -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基またはフェノキサジニル基を表すか、あるいは  $R_1$  は式 9



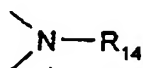
で表される基を表し、ならびに；

$n$  が 2 であるとき、 $R_1$  は未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基もしくはヒドロキシ基により置換されたフェニレン基またはナフチレン基を表すか；または  $-R_{11}-X-R_{11}-$ （基中、 $X$  は直接結合；酸素原子、硫黄原子もしくは  $-NR_{11}-$  を表す。）を表し；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  はおのの互いに独立して水素原子、塩素原子、ヒ

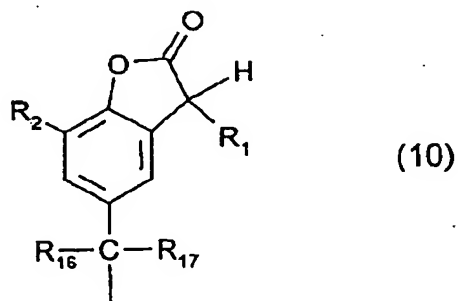


ドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換フェニル基；未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルチオ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、ジ（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルアミノ基、炭素原子数 3 ないし 25 のアルケノイルオキシ基；酸素原子、硫黄原子もしくは基



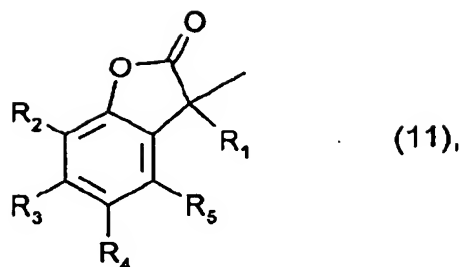
で中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイルオキシ基；炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル-置換ベンゾイルオキシ基を表し；あるいは置換基  $R_1$ 、および  $R_2$ 、または、 $R_3$ 、および  $R_4$ 、または、 $R_5$ 、および  $R_6$  は結合している炭素原子と一緒にあって、ベンゼン環を表し；

$R_7$  はさらに  $-(CH_2)_p$ 、 $-COR_8$ 、または  $-(CH_2)_qOH$ （式中、 $p$  は 0、1 または 2 を表し； $q$  は 1、2、3、4、5 または 6 を表す。）を表し；あるいは  $R_7$ 、 $R_8$ 、および  $R_9$  が水素原子を表す場合、 $R_7$  はさらに式 10



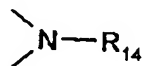
（式中、 $R_1$  は  $n = 1$  に対して上記で定義されたと同じ意味を表す。）で表される基を表し；

$R_1$  は水素原子または式 11

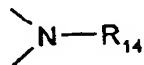


(式中、 $R_1$ は式 10 の基でなくおよび  $R_1$ は  $n = 1$  に対して上記で定義されたと同じ意味を表す。) で表される基を表し；

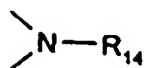
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、および  $R_5$ はおのこの互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子、硫黄原子もしくは



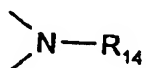
で中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；炭素原子数 1 ないし 25 のアルコキシ基；酸素原子、硫黄原子もしくは



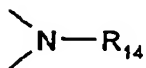
で中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルコキシ基；炭素原子数 1 ないし 25 のアルキルチオ基、炭素原子数 3 ないし 25 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 25 のアルケニルオキシ基、炭素原子数 3 ないし 25 のアルキニル基、炭素原子数 3 ないし 25 のアルキニルオキシ基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルコキシ基、未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換フェニル基、未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換フェノキシ基；未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基；未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルコキシ基；炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、ジ(炭素原子数 1 ないし 4 アルキル)アミノ基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイル基；酸素原子、硫黄原子もしくは



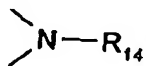
で中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイル基；炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルオキシ基；酸素原子、硫黄原子もしくは



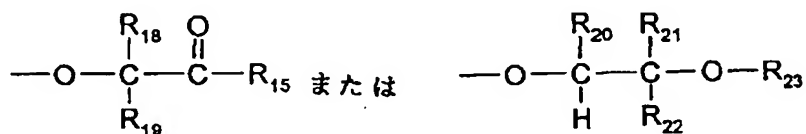
で中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルカノイルオキシ基；炭素原子数 1 ないし 25 のアルカノイルアミノ基、炭素原子数 3 ないし 25 のアルケノイル基；酸素原子、硫黄原子もしくは



で中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルケノイル基；炭素原子数 3 ないし 25 のアルケノイルオキシ基；酸素原子、硫黄原子もしくは



で中断された炭素原子数 3 ないし 25 のアルケノイルオキシ基；炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニル基、炭素原子数 6 ないし 9 のシクロアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイル基または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイル基；ベンゾイルオキシ基または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル置換ベンゾイルオキシ基；

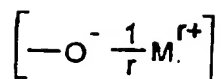


を表すか、また、式 9 中、置換基  $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$ 、または  $\text{R}_9$  および  $\text{R}_{11}$  は、結合している炭素原子と一緒にあって、ベンゼン環を表し、

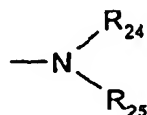
$\text{R}_{11}$  および  $\text{R}_{12}$  はおのおの互いに独立して未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換フェニレン基またはナフチレン基を表し；

$\text{R}_{14}$  は水素原子または炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表し；

$R_{16}$  はヒドロキシ基、



( 基中、 $M$  は  $r$  - 価の金属カチオンを表し、および  $r$  は 1、2 もしくは 3 を表す。 )、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基または



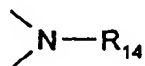
を表し；

$R_{16}$  および  $R_{17}$  はおのこの互いに独立して水素原子、 $CF_3$ 、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基またはフェニル基を表すか、あるいは  $R_{16}$  および  $R_{17}$  は結合している炭素原子と一緒にあって、未置換のもしくは 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基により置換された炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキリデン環を表し；

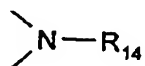
$R_{18}$  および  $R_{19}$  はおのこの互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、フェニル基を表し；

$R_{20}$  は水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し；

$R_{21}$  は水素原子、未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換フェニル基、炭素原子数 1 ないし 25 のアルキル基；酸素原子、硫黄原子もしくは



で中断された炭素原子数 2 ないし 25 のアルキル基；未置換のもしくはフェニル部分において 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基；酸素原子、硫黄原子もしくは

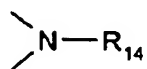


で中断され、かつ、未置換のもしくはフェニル部分において 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基で置換された炭素原子数 7 ないし 25 のフェニルアルキル基を表し；あるいは  $R_{20}$  および  $R_{21}$  は結合している炭素原子と一緒にな

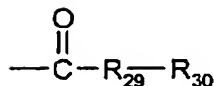
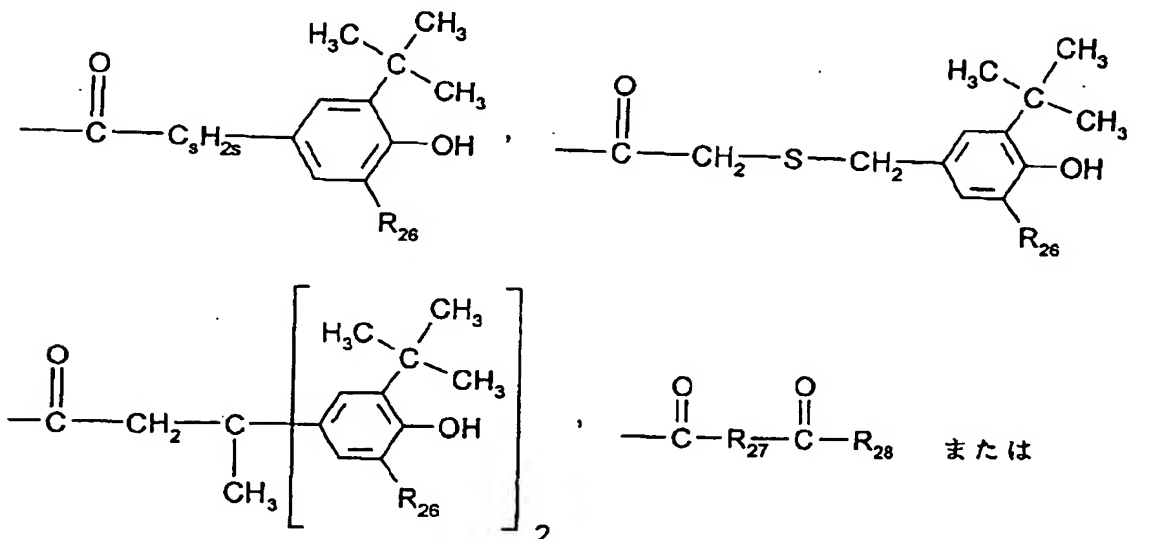
って、未置換のもしくは1ないし3個の炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換された炭素原子数5ないし12のシクロアルキレン環を表し；

$R_{11}$ は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；

$R_{12}$ は水素原子、炭素原子数1ないし25のアルカノイル基、炭素原子数3ないし25のアルケノイル基；酸素原子、硫黄原子もしくは



で中断された炭素原子数3ないし25のアルカノイル基；ジ（炭素原子数1ないし6のアルキル）-ホスホネート基により置換された炭素原子数2ないし25のアルカノイル基；炭素原子数6ないし9のシクロアルキルカルボニル基、テノイル基、フロイル基、ベンゾイル基または炭素原子数1ないし12のアルキル置換ベンゾイル基；



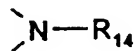
（基中、sは0、1または2を表す。）を表し；

$R_{14}$ および $R_{15}$ はおのこの互いに独立して水素原子または炭素原子数1ないし1

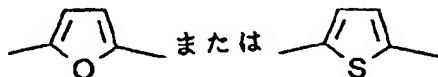
8のアルキル基を表し；

$R_{14}$  は水素原子または炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表し；

$R_{15}$  は直接結合、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基；酸素原子、硫黄原子もしくは

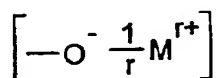


で中断された炭素原子数 2 ないし 18 のアルキレン基；炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニレン基、炭素原子数 2 ないし 20 のアルキリデン基、炭素原子数 7 ないし 20 のフェニルアルキリデン基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキレン基、炭素原子数 7 ないし 8 のビスシクロアルキレン基、未置換のもしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル-置換フェニレン基、基

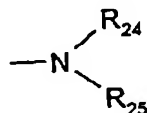


を表し；

$R_{16}$  はヒドロキシ基、

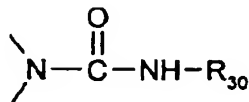


、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基または



を表し；

$R_{17}$  は酸素原子、 $-\text{NH}-$ または



を表し；

$R_{18}$  は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基またはフェニル基を表し；

$R_{19}$  は水素原子または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表す。]

特に技術的に興味深いベンゾフラン-2-オンは後述の可能な補助安定剤のリストに第14項の下に列挙されるものである。

さらにまた、本発明は、

- a) ペンタエリスリトール-テトラキス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオネート) および
- b) ベンゾフラン-2-オンタイプの化合物の少なくとも1種を含む組成物に関する。

新規な組成物はペンタエリスリトール-テトラキス(3-[3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオネート)(成分a)を好ましくは非晶形で含む。特に好ましい組成物は、成分aおよびbが並んで同じ非晶質相に含まれる組成物である。本発明の安定剤組成物は通常、高分子量またはポリマー成分、代表的には1500g/mol以上の分子量を有するものを10重量%未満で含んでおり、大部分はこのような高分子量成分は存在しない。

#### 有機材料向けの安定剤としての使用

本発明の方法による生成物、新規な非晶質化合物、本発明により色安定化された化合物13、およびまた化合物14の新規な $\beta$ -結晶態種は特に光、酸素または熱による損傷に対して有機材料を安定化するのに適している。

安定化される材料は、例えば、油、脂肪、塗装系、化粧品、写真材料または殺生物剤である。特に興味深いのは、よくあるプラスチック、ゴム、塗料材料、写真材料またはサイズのような高分子材料における使用である。化粧品製剤に使用する場合、保護される材料は多くの場合製剤自体ではなく、製剤を適用した皮膚または髪である。

本発明の方法で安定化できるポリマーおよび他の基質の具体例は以下のものである：

1. モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブト-1-エン、ポリ-4-メチルペント-1-エン、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、ならびにシクロオレフィン例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー、(所望により架橋結合できる) ポリエチ

レン、例えば高密度ポリエチレン (H D P E)、高密度および高分子量ポリエチレン (H D P E - H M W)、高密度および超高分子量ポリエチレン (H D P E - U H M W)、中密度ポリエチレン (M D P E)、低密度ポリエチレン (L D P E) および線状低密度ポリエチレン (L L D P E)、(V L D P E) および (U L D P E)。

ポリオレフィン、すなわち先の段落中で例示したようなモノオレフィンのポリマー、好ましくはポリエチレンおよびポリプロピレンは種々の方法、特に以下の方法により製造できる：

a) (通常、高圧および高温においての) ラジカル重合

b) 通常周期表のIVb、V b、VIbまたはVIII属の金属の1個以上を含む触媒を使用する触媒重合。これらの金属は通常、 $\pi$ -配位または $\sigma$ -配位のどちらか一方が可能な、例えば酸化物、ハロゲン化物、アルコラート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニルおよび／またはアリールのような配位子の1つ以上を持つ。これら金属錯体は遊離型であるか例えば活性化塩化マグネシウム、塩化チタン(III)、酸化アルミニウムまたは酸化珪素のような支持体に固定化してよい。これらの触媒は重合媒体中に可溶または不溶であってよい。触媒はそれ自体重合において使用でき、または、例えば金属アルキル、金属水素化物、金属アルキルハライド、金属アルキル酸化物または金属アルキルオキサン (該金属は周期表のIa、IIaおよび／またはIIIa属の元素である。) のような別の活性剤が使用できる。活性剤は例えば、他のエステル、エーテル、アミンもしくはシリルエーテル基により改良され得る。

これら触媒系は通常フィリップス(Phillips)、スタンダードオイルインディアナ(Standard Oil Indiana)、チグラ- (ナッタ) [Ziegler-(Natta)]、T N Z [デュポン社(Dupont)]、メタロセンまたはシングルサイト触媒 (S S C) と称されるものである。

2. 1. に記載したポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物 (例えばP P / H D P E、P P / L D P E) およびポリエチレンの異なるタイプの混合物 (例えば、L D P E / H D P E)。



3. モノオレフィンとジオレフィン相互または他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン／プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) およびその低密度ポリエチレン (LDPE) との混合物、プロピレン／ブト-1-エンコポリマー、プロピレン／イソブチレンコポリマー、エチレン／ブト-1-エンコポリマー、エチレン／ヘキセンコポリマー、エチレン／メチルペンテンコポリマー、エチレン／ヘプテンコポリマー、エチレン／オクテンコポリマー、プロピレン／ブタジエンコポリマー、イソブチレン／イソプレンコポリマー、エチレン／アルキルアクリレートコポリマー、エチレン／アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン／ビニルアセテートコポリマーおよびそれらコポリマーと一酸化炭素のコポリマーまたはエチレン／アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩類 (アイオノマー) およびエチレンとプロピレンとジエン例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデン-ノルボルネンのようなものとのターポリマー；ならびに前記コポリマー相互の混合物および1. に記載したポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン／エチレン-プロピレン-コポリマー、LDPE／エチレン-ビニルアセテート (EVA) コポリマー、LDPE／エチレンアクリル酸 (EAA) コポリマー、LLDPE／EVANLLDPE／EAA および交互またはランダムポリアルキレン-一酸化炭素-コポリマー；ならびに他のポリマーとこれらの混合物、例えばポリアミド。

4. それらの水素化変性物 (例えば粘着付与剤) およびポリアルキレンとデンブンの混合物を含む炭化水素樹脂 (例えば炭素原子数5ないし9)。

5. ポリスチレン、ポリ- (p-メチルスチレン)、ポリ- ( $\alpha$ -メチルスチレン)。

6. スチレンまたは、 $\alpha$ -メチルスチレンとジエンもしくはアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン／ブタジエン、スチレン／アクリロニトリル、スチレン／アルキルメタクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルアクリレート、スチレン／ブタジエン／アルキルメタクリレート、スチレン／無水マレイン酸、スチレン／アクリロニトリル／メチルアクリレート；スチレンコポリマーと他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン／プロピレン／ジエンターポリマーとの高衝撃強度の混合物；およびスチレンのプロッ

クコポリマー、例えばスチレン／ブタジエン／スチレン、スチレン／イソブレン／スチレン、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレン、又はスチレン／エチレン／プロピレン／スチレン。

7. スチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン-スチレンまたはポリブタジエン-アクリロニトリルにスチレンのようなもの；ポリブタジエンにスチレンおよびアクリロニトリル（またはメタアクリロニトリル）；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレインイミド；ポリブタジエンにスチレンおよびマレインイミド；ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレートまたはメタクリレート、エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレートにスチレンおよびアクリロニトリル、アクリレート／ブタジエンコポリマーにスチレンおよびアクリロニトリル、ならびにこれらと6. に列挙したコポリマーとの混合物、例えばABS、MBS、ASAおよびAESポリマーとして知られているコポリマー混合物。

8. ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン-イソブレンの塩素化および臭素化コポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化もしくはスルホ塩素化ポリエチレン、エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-およびコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物からのポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、およびポリフッ化ビニリデンならびにこれらのコポリマー、例えば塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマー。

9.  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸、およびその誘導体から誘導されたポリマー、例えばポリアクリレートおよびポリメタクリレート；ブチルアクリレートとの耐衝撃性改良ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル。

## 10. 上記9に挙げたモノマーの相互または他の不飽和モノマーとのコポリマー

例えばアクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル／アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリレートまたはアクリロニトリル／ハロゲン化ビニルコポリマー、又はアクリロニトリル－アルキルメタクリレート／ブタジエンターポリマー。

11. 不飽和アルコールおよびアミンまたはそれらのアシル誘導体またはそれらのアセタールから誘導されたポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレートまたはポリアリルメラミン；ならびにそれらと上記1.に記載したオレフィンとのコポリマー。

12. 環状エーテルのホモポリマーおよびコポリマー、例えばポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらとビスグリシジルエーテルとのコポリマー。

13. ポリアセタール、例えばポリオキシメチレンおよびエチレンオキシドをモノマーとして含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたはMBSで変性させたポリアセタール。

14. ポリフェニレンオキシドおよびスルフィド、ならびにポリフェニレンオキシドとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。

15. 一方の成分としてヒドロキシ末端基を含むポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンと他方の成分として脂肪族または芳香族ポリイソシアネートとから誘導されたポリウレタンならびにその前駆物質。

16. ジアミンおよびジカルボン酸および／またはアミノカルボン酸または相当するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド。例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6／6、6／10、6／9、6／12、4／6および12／12、ポリアミド11、ポリアミド12、m-キシレンジアミンおよびアジピン酸から出発する芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソフタル酸および／またはテレフタル酸および所望により変性剤としてのエラス

トマーから製造されるポリアミド、例えばポリ-2, 4, 4-(トリメチルヘキサメチレン)テレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド；さらに、前記ポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合またはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー；またはこれらとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマー；ならびにEPDMまたはABSで変性させたポリアミドまたはコポリアミド；加工の間に縮合させたポリアミド(RIM-ポリアミド系)。

17. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミド-イミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミドおよびポリベンズイミダゾール。

18. ジカルボン酸およびジオールから、および/またはヒドロキシカルボン酸または相当するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-ジメチロール-シクロヘキサントレフタレート、およびポリヒドロキシベンゾエートならびにヒドロキシ末端基を含有するポリエーテルから誘導されたブロック-コポリエーテル-エステル；およびまたポリカーボネートまたはMBSにより改良されたポリエステル。

19. ポリカーボネートおよびポリエステル-カーボネート。

20. ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

21. 一方でアルデヒドから、および他方でフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋ポリマー、例えばフェノール/ホルムアルデヒド樹脂、尿素/ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン/ホルムアルデヒド樹脂。

22. 乾性もしくは非乾性アルキッド樹脂。

23. 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールおよび架橋剤としてビニル化合物とのコポリエステルから誘導された不飽和ポリエステル樹脂および燃焼性の低いそれらのハロゲン含有変成物。

24. 置換アクリル酸エステル、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレートまたはポリエステル-アクリレートから誘導された架橋性アクリル樹脂。

25. メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂で架橋させたアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂。

26. 所望により促進剤を使用して酸無水物またはアミンのような慣用の硬化剤により架橋する、脂肪族、環状脂肪族、複素環式または芳香族グリシジルエーテル、例えばビスフェノールAおよびビスフェノールFのジグリシジルエーテルの生成物から誘導された架橋エポキシ樹脂。

27. 天然ポリマー、例えば、セルロース、ゴム、ゼラチンおよびそれらを化学変性した同族誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロース、およびセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；ならびにロジンおよびそれらの誘導体。

28. 前述のポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPE/HIPS、PPO/PA6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSもしくはPBT/PET/PC。

従って、本発明は

A) 酸化的、熱的および/または化学線的崩壊または増成(build-up)を受け易い有機材料、ならびに

B) 安定剤として化合物No. 1-12、14、18のうちの一つの非晶形、色安定化された非晶質化合物13および/または化合物14のβ-結晶形からなる組成物、ならびに酸化的、熱的または化学線的崩壊または増成に対し有機材料を安定化するための化合物No. 1-12、14、18のうちの一つの非晶形、色安定化された非晶質化合物13および/または化合物14のβ-結晶形の使用に関する。

成分Bは好ましくは化合物No. 1-12、14、18のうちの一つの非晶質

形およびまた化合物 14 の  $\beta$ -結晶形である。

本発明はまた、熱的、酸化的および／または化学線的崩壊または増成に対し有機材料を安定化するための方法であって、化合物 No. 1-12、14、18 のうちの一つの非晶形、色安定化された非晶質化合物 13 および／または化合物 14 の  $\beta$ -結晶形をこの材料に適用することおよび／または好ましくはそれらを該

材料に添加することからなる方法、並びに相当する使用に関する。化合物 No. 1-12、14、18 のうちの一つの非晶形、色安定化された非晶質化合物 13 および／または化合物 14 の  $\beta$ -結晶形は、ここでそれ自体で、または 1 または数種の化合物 No. 1-12、14、18 のうちの一つの非晶形と、色安定化された非晶質化合物 13 とおよび／または化合物 14 の  $\beta$ -結晶形との、慣用の結晶形および／または他の慣用の添加剤を伴う混合物の成分として使用できる。

合計で使用される安定剤（非晶質のおよび必要ならば結晶の）の量は、安定化される有機材料ならびに安定化される材料の意図する用途に依存する。この新規な組成物は一般に成分 A の 100 重量部につき、新規安定剤（化合物 No. 1-12、14、18 のうちの一つの新規非晶質態種、色安定化された非晶質化合物 13 および／または化合物 14 の  $\beta$ -結晶形、または新規な非晶質もしくは  $\beta$ -結晶態種を含む混合物）の 0.01 ないし 15 重量部、好ましくは 0.05 ないし 10 重量部およびさらに 0.1 ないし 5 重量部を含む。

特に興味深いのは新規な安定剤の、合成有機ポリマーならびに相当する組成物での、特に、高温において例えば押出、吹込成形、カレンダーリング、射出成形、キャストイング、圧縮、焼結、スピニング、発泡、ハンダ付け、積層化、熱成形等々により加工される熱可塑性ポリマーでの使用である。

保護される有機材料は好ましくは、天然、半合成または合成有機材料である。

新規な安定剤は成分 A として合成有機ポリマー、好ましくは熱可塑性ポリマーまたは塗装系のような塗料のためのバインダーを含む組成物において特に有利に使用できる。適当な熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィン、好ましくはポリエチレン (PE) およびポリプロピレン (PP) ならびに主鎖にヘテロ原子を含むこれらのポリマーである。

好ましい見地では本発明はまた新規な態種が熱可塑性ポリマーに、特にアクリル、アルキド、ポリウレタン、ポリエステルまたはポリアミド樹脂または相当する改質樹脂をベースとするペイントバインダーに、または写真材料に混合されている組成物にも関する。保護されるべき材料（成分A）はこの場合、熱可塑性ポリマー、特にアクリル、アルキド、ポリウレタン、ポリエステルまたはポリアミド樹脂または相当する改質樹脂をベースとするペイントバインダー、写真材料、

またはこの材料中にある着色剤であり得る。

特に興味深いものはまた、塗料のための、例えば塗装系のための安定剤として新規な態種の使用である。

安定化される材料への混合は、例えば、技術的に慣用の方法によって、新規な安定剤および、必要ならば他の添加剤を混合するまたは適用することにより行うことができる。ポリマー、特に合成ポリマーの場合、混合は成形の前または後に、溶解されたまたは分散された化合物をポリマーに適用し、必要ならば次いで溶媒の蒸発させることによって行うことができる。エラストマーはまたラテックスとして安定化できる。新規な安定剤のポリマーへの混合の他の可能性は相当するモノマーの重合の前、間または後直ぐにあるいは架橋の前にそれらを添加することによる。非晶質のまたは $\beta$ -結晶質化合物はこの場合そのまままたは（例えば、ワックス、油またはポリマー内に）カプセル化された形態でも添加できる。安定剤を重合の前または間に添加する場合には、それはまたポリマーに対して鎖長調整剤（連鎖停止剤）として働き得る。

新規な安定剤はまた、例えば2.5ないし25重量%の濃度の安定剤を含むマスターバッチの形態で安定化されるプラスチックに添加することもできる。

新規な安定剤の混合は以下に示す方法によって都合良く行うことができる。

- エマルジョンまたは分散剤（例えばラテックスまたはエマルジョンポリマーについての）として
- 添加剤成分またはポリマー混合物を混合する前の乾燥混合物として
- 加工装置（例えば押出機、密閉式ミキサー等）への直接的添加によって
- 溶液または熔融物として。

新規な安定剤は好ましくは加工の前または後に、好ましくは添加剤成分またはポリマー混合物の混合の間の乾燥混合物として、または加工装置への直接的添加によってポリマーに添加される。

本発明のポリマー組成物は種々の形態で使用できまたは、例えばフォイル、ファイバー、フィラメント、成形組成物、型材、または塗装系、サイズまたはパテのバインダーのような種々の製品へ加工できる。

新規な組成物は新規な安定剤に加えて追加の成分 (C) として 1 または数種の

例えば酸化防止剤、他の光安定剤、金属奪活剤、ホスフィットまたはホスホナイトのような慣用の添加剤を含むことができる。具体例は以下に示すものである。

#### 1. 酸化防止剤

##### 1. 1 アルキル化モノフェノール、例えば

- 2, 6 - ジー第三ブチル - 4 - メチルフェノール、
- 2 - 第三ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、
- 2, 6 - ジー第三ブチル - 4 - エチルフェノール、
- 2, 6 - ジー第三ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、
- 2, 6 - ジー第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール、
- 2, 6 - ジーシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、
- 2 - (α - メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、
- 2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、
- 2, 4, 6 - トリシクロヘキシルフェノール、
- 2, 6 - ジー第三ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、

直鎖のまたは側鎖に枝分かれしているノニルフェノール例えば 2, 6 - ジノニル - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチル - ウンデカ - 1' - イル) - フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチル - ヘプタデカ - 1' - イル) - フェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチル - トリデカ - 1' - イル) - フェノールおよびそれらの混合物。

##### 1. 2. アルキルチオメチルフェノール、例えば 2, 4 - ジーオクチルチオメチ



ル-6-第三ブチルフェノール、2, 4-ジ-オクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジ-オクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジ-ドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

1. 3 ヒドロキノンとアルキル化ヒドロキノン、例えば

2, 6-ジ-第三ブチル-4-メトキシフェノール、  
2, 5-ジ-第三ブチル-ヒドロキノン、  
2, 5-ジ-第三-アミル-ヒドロキノン、  
2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、  
2, 6-ジ-第三ブチル-ヒドロキノン、2, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロ

キシアニソール、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート。

1. 4. トコフェロール、例えば

$\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、 $\delta$ -トコフェロールおよびそれらの混合物(ビタミン E)。

1. 5. ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル、例えば

2, 2'-チオビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、  
2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、  
4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、  
4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-第二-アミルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-ジスルフィド。

1. 6. アルキリデンビスフェノール、例えば

2, 2'-メチレン-ビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、  
2, 2'-メチレン-ビス(6-第三ブチル-4-エチルフェノール)、  
2, 2'-メチレン-ビス[4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、  
2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、

- 2, 2' -メチレン-ビス ( 6 - ノニル - 4 - メチルフェノール ) 、
- 2, 2' -メチレン-ビス ( 4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール ) 、
- 2, 2' -エチリデン-ビス ( 4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール ) 、
- 2, 2' -エチリデン-ビス ( 6 - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール ) 、
- 2, 2' -メチレン-ビス [ 6 - (  $\alpha$  - メチルベンジル ) - 4 - ノニルフェノール ] 、
- 2, 2' -メチレン-ビス [ 6 - (  $\alpha$ ,  $\alpha$  - ジメチルベンジル ) - 4 - ノニルフェノール ] 、
- 4, 4' -メチレン-ビス ( 2, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール ) 、
- 4, 4' -メチレン-ビス ( 6 - 第三ブチル - 2 - メチルフェノール ) 、
- 1, 1 - ビス ( 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル ) ブタン、
- 2, 6 - ビス ( 3 - 第三ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル ) - 4 - メチルフェノール、
- 1, 1, 3 - トリス ( 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル ) ブタン、
- 1, 1 - ビス ( 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル ) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、
- エチレングリコールビス [ 3, 3 - ビス ( 3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル ) ブチレート ] 、
- ビス ( 3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) ジシクロペンタジエン、
- ビス [ 2 - ( 3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル ) - 6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル ] テレフタレート、
- 1, 1 - ビス ( 3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ブタン、 2, 2 - ビス ( 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、 2, 2 - ビス ( 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル ) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、 1, 1, 5, 5 - テトラ - ( 5 - 第三ブチル - 4 - ヒド

ロキシ-2-メチルフェニル) ペンタン。

1. 7. O-, N-およびS-ベンジル化合物、例えば

3, 5, 3', 5'-テトラ-第三ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジル  
エーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジル-メルカ  
プトアセテート、トリデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第三ブチルベンジ  
ル-メルカプトアセテート、トリス-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキ  
シベンジル)-アミン、ビス(4-第三ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメ  
チルベンジル)-ジチオテレフタレート、ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-  
ヒドロキシベンジル)-スルフィド、イソオクチル-3, 5-ジ-第三ブチル-  
4-ヒドロキシベンジル-メルカプトアセテート。

1. 8. ヒドロキシベンジル化マロネート、例えば

ジオクタデシル-2, 2-ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-2-ヒドロキシベン  
ジル)-マロネート、ジ-オクタデシル-2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキ  
シ-5-メチルベンジル)-マロネート、ジ-ドデシルメルカプトエチル-2,  
2-ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロネート、  
ジ-[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-フェニル]-2, 2-ビ  
ス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロネート。

1. 9. ヒドロキシベンジル芳香族化合物、例えば、1, 3, 5-トリス(3,  
5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベ  
ンゼン、

1, 4-ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 3,  
5, 6-テトラメチルベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-第三ブチル  
-4-ヒドロキシベンジル)-フェノール。

1. 10. トリアジン化合物、例えば、

2, 4-ビス(オクチルメルカプト)-6-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒ  
ドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、  
2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロ  
キシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、

2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス (3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) -1, 3, 5-トリアジン、

2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) -1, 2, 3-トリアジン、

1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリス (4-第三ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) -イソシアヌレート、

2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル) -1, 3, 5-トリアジン、

1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) -ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、

1, 3, 5-トリス (3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル) -

イソシアヌレート。

1. 11. ベンジルホスホネート、例えばジメチル-2, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエチルエステルのCa塩。

1. 12. アシルアミノフェノール、例えば

4-ヒドロキシラウルアニリド、

4-ヒドロキシステアルアニリド、

カルバミン酸N-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) オクチルエステル。

1. 13.  $\beta$ -(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えば、

メタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノ

ール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサピシクロ[2. 2. 2]オクタン。

1. 14.  $\beta$  - (5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えば、

メタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、

トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサピシクロ[2. 2. 2]オクタン。

1. 15.  $\beta$  - (3, 5-ジ-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えば

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-

2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタン。

1. 16. 3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、例えば、

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタン。

1. 17.  $\beta$ -(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、

例えばN, N'-ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミン、

N, N'-ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミン、

N, N'-ビス(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、N, N'-ビス[2-(3-[3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド(Naugard®XL-1, Uniroyal社)。

1. 18. アスコルビン酸(ビタミンC)

1. 19. アミン系抗酸化剤、例えば、

N, N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-第二ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス-(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘブチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N,

N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ ( 2 - ナフチル ) - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - ( 1, 3 - ジメチルブチル ) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - ( 1 - メチルヘプチル ) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - ( p - トルエンスルファモイル ) ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - 第三ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロポキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - ( 4 - 第三オクチルフェニル ) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えば p, p' - ジ - 第三ブチル - オクチルジフェニルアミン、4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス ( 4 - メトキシフェニル ) アミン、2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N', N', N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミ

ノジフェニルメタン、1, 2 - ジ [ ( 2 - メチルフェニル ) アミノ ] エタン、1, 2 - ジ ( フェニルアミノ ) プロパン、( o - トリル ) ビグアニド、ビス [ 4 - ( 1', 3' - ジメチルブチル ) フェニル ] アミン、第三オクチル化 N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノー及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4 H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノー及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノー及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテ - 2' - エン、N, N -

ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル ) セバケート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オン及び 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オール。

## 2. 紫外線吸収剤および光安定剤

2. 1. 2 - ( 2' - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、例えば、

2 - ( 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' , 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 2' - ヒドロキシ - 5' - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) フェニル ) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' , 5' - ジ - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' - 第二ブチル - 5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル ) ベン

ゾトリアゾール、

2 - ( 2' - ヒドロキシ - 4' - オクトキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' , 5' - ジ - 第三アミル - 2' - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' , 5' - ビス (  $\alpha$  ,  $\alpha$  - ジメチルベンジル ) - 2' - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール ;

2 - ( 3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - ( 2' - オクチルオキシカルボニルエチル ) フェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' - 第三ブチル - 5' - [ 2 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ ) カルボニルエチル ] - 2' - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - ( 2 - メトキシカルボニル



エチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - ( 2 - メトキシカルボニル  
エチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - ( 2 - オクトキシカルボニ  
ルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 3' - 第三ブチル - 5' - [ 2 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ) カルボニ  
ルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、

2 - ( 3 - ドデシル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリア  
ゾール、

2 - ( 3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - ( 2 - イソオクチルオキシ  
カルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、

2, 2' - メチレン - ビス [ 4 - ( 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6  
- ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェノール ] ; 2 - [ 3' - 第三ブチル - 5'  
- ( 2 - メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシフェニル ] - 2 H - ベ  
ンゾトリアゾールとポリエチレングリコール 300 とのエステル交換生成物 ;

[ R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - COO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - ], - ( 式中, R = 3' - 第三ブチル  
- 4' - ヒドロキシ - 5' - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェニルで  
ある。 )、2 - [ 2' - ヒドロキシ - 3' - ( α, α - ジメチルベンジル )

- 5' - ( 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル ] - ベンゾトリアゾ  
ール ; 2 - [ 2' - ヒドロキシ - 3' - ( 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル  
 ) - 5' - ( α, α - ジメチルベンジル ) フェニル ] - ベンゾトリアゾール。

2. 2. 2 - ヒドロキシ - ベンゾフェノン、例えば

4 - ヒドロキシ -、4 - メトキシ -、4 - オクトキシ -、4 - デシルオキシ -、  
4 - ドデシルオキシ -、4 - ベンジルオキシ -、4, 2', 4' - トリヒドロキ  
シ - または 2' - ヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシ誘導体。

2. 3. 置換されたおよび非置換安息香酸のエステル、例えば

4 - 第三ブチルフェニル = サリチレート、

フェニル = サリチレート、

オクチルフェニル＝サリチレート、

ジベンゾイルレゾルシノール、

ビス（4－第三ブチルベンゾイル）レゾルシノール、

ベンゾイルレゾルシノール、

2，4－ジ－第三ブチルフェニル＝3，5－ジ－第三ブチル－4－ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル＝3，5－ジ－第三ブチル－4－ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル＝3，5－ジ－第三ブチル－4－ヒドロキシベンゾエート、2－メチル－4，6－ジ－第三ブチルフェニル＝3，5－ジ－第三ブチル－4－ヒドロキシベンゾエート。

#### 2. 4. アクリレート、例えば

エチル $\alpha$ －シアノ－ $\beta$ ， $\beta$ －ジフェニル－アクリレート、

イソオクチル $\alpha$ －シアノ－ $\beta$ ， $\beta$ －ジフェニル－アクリレート、

メチル $\alpha$ －カルボメトキシ－シンナメート、メチル $\alpha$ －シアノ－ $\beta$ －メチル－p－メトキシ－シンナメート、

ブチル $\alpha$ －シアノ－ $\beta$ －メチル－p－メトキシ－シンナメート、

メチル $\alpha$ －カルボメトキシ－p－メトキシシンナメート、および

N－（ $\beta$ －カルボメトキシ－ $\beta$ －シアノビニル）－2－メチルインドリン。

#### 2. 5. ニッケル化合物、例えば

2，2'－チオビス－〔4－（1，1，3，3－テトラメチルブチル）－フェノ

ール〕のニッケル錯体、例えば1：1または1：2錯体であって、所望によりn－ブチルアミン、トリエタノールアミンもしくはN－シクロヘキシル－ジエタノールアミンのような他の配位子を伴うもの、ニッケルジブチルジチオカルバメート、4－ヒドロキシ－3，5－ジ－第三ブチルベンジルホスホン酸モノアルキルエステル例えばメチルもしくはエチルエステルのニッケル塩、ケトキシム例えば、2－ヒドロキシ－4－メチル－フェニルウンデシルケトキシムのニッケル錯体、1－フェニル－4－ラウロイル－5－ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体であって、所望により他の配位子を伴うもの。

#### 2. 6. 立体障害性アミン、例えば

ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、  
 ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) サクシネート、  
 ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、  
 ビス ( 1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル )  
 セバケート、  
 ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) n - ブチル - 3 ,  
 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート、  
 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキ  
 シピペリジンとコハク酸との縮合物、  
 N , N' - ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ヘキサメチ  
 レンジアミンと 4 - 第三オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリ  
 アジンとの線状または環状縮合物、  
 トリス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) ニトリロトリアセテ  
 ート、  
 テトラキス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) - 1 , 2 , 3 ,  
 4 - ブタンテトラカルボキシレート、  
 1 , 1' - ( 1 , 2 - エタンジイル ) - ビス ( 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピ  
 ペラジノン )、  
 4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、  
 4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、  
  
 ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル ) - 2 - n - ブチル - 2 -  
 ( 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - ベンジル ) マロネート、 3 - n -  
 オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [ 4 .  
 5 ] デカン - 2 , 4 - ジオン、 ビス ( 1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テ  
 トラメチルピペリジル ) セバケート、 ビス ( 1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 ,  
 6 - テトラメチルピペリジル ) サクシネート、 N , N' - ビス ( 2 , 2 , 6 , 6  
 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) - ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ  
 - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの線状または環状縮合物、 2 -

クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4, 5]デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-ピロリジン-2, 5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンおよび4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの混合物、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンならびに4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(CAS登録No. [136504-96-6])の縮合生成物; N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソースピロ[4, 5]デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル-1-オキサ-3

8-ジアザ-4-オキソースピロ[4, 5]デカンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、1, 1-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジリオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテン、N, N'-ビス-ホルミル-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン、4-メトキシ-メチレン-マロン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチル

プロピル-3-オキシ-4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)  
 ) ] シロキサン、マレイン酸無水物- $\alpha$ -オレフィンコポリマーと2, 2, 6,  
 6-テトラメチル-4-アミノピペリジンまたは1, 2, 2, 6, 6-ペンタメ  
 チル-4-アミノピペリジンとの反応生成物。

2. 7. シュウ酸ジアミド、例えば

4, 4'-ジ-オクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジ-エトキシオキシオ  
 キサニリド、

2, 2'-ジ-オクチルオキシ-5, 5'-ジ-第三ブチルオキサニリド、

2, 2'-ジ-ドデシルオキシ-5, 5'-ジ-第三ブチルオキサニリド、

2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、

N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、

2-エトキシ-5-第三ブチル-2'-エチルオキサニリドおよび該化合物と2  
 -エトキシ-2'-エチル-5, 4'-ジ-第三ブチル-オキサニリドとの混合  
 物、

o-およびp-メトキシ-二置換オキサニリドの混合物およびo-およびp-エ  
 トキシ-二置換オキサニリドの混合物。

2. 8. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、例えば

2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-], ,  
 3, 5-トリアジン、

2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4  
 -ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、

2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェ  
 ニル)-1, 3, 5-トリアジン、

2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4  
 -ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、

2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メ  
 チルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、

2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4

- ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - トリデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシ - プロポキシ ) フェニル ] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ ) フェニル ] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - [ 4 - ( ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ ) - 2 - ヒドロキシ - フェニル ] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシ - プロポキシ ) フェニル ] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ ) フェニル - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル ) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2, 4, 6 - トリス [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 3 - ブトキシ - 2 - ヒドロキシ - プロポキシ ) フェニル ] - 1, 3, 5 - トリアジン、  
 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、

2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - [ 3 - ( 2 - エチルヘキシル - 1 - オキシ ) - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ ] フェニル } - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン。

### 3. 金属不活性化剤, 例えば

N, N' - ジフェニルシュウ酸ジアミド、  
 N - サリチラル - N' - サリチロイルヒドラジン、

N, N' -ビス (サリチロイル) ヒドラジン、

N, N' -ビス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒドラジン、

3 - サリチロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、

ビス (ベンジリデン) オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタルロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N' - ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N, N' - ビス (サリチロイル) オキサリルジヒドラジド、N, N' - ビス (サリチロイル) チオプロピオニルジヒドラジド。

4. ホスフィットおよびホスホナイト、例えばトリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス (ノニルフェニル) ホスフィット、トリラウリルホスフィット、

トリオクタデシルホスフィット、

ジステアリルペンタエリトリトールジホスフィット、

トリス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) ホスフィット、

ジイソデシルペンタエリトリトールジホスフィット、

ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) - ペンタエリトリトールジホスフィット、

ビス (2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル) - ペンタエリトリトールジホスフィット、

ビス - イソデシルオキシ - ペンタエリトリトールジホスフィット、

ビス (2, 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル) - ペンタエリトリトールジホスフィット、

ビス (2, 4, 6 - トリス (第三ブチル - ブチルフェニル) - ペンタエリトリト

ールジホスフィット、

トリステアリルソルビトールトリホスフィット、

テトラキス (2, 4 - ジ - 第三ブチルフェニル) 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、

6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - 第三ブチル - 12 H - ジ

ベンズ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、

6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - 第三ブチル - 12 - メチル - ジベン  
ズ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、

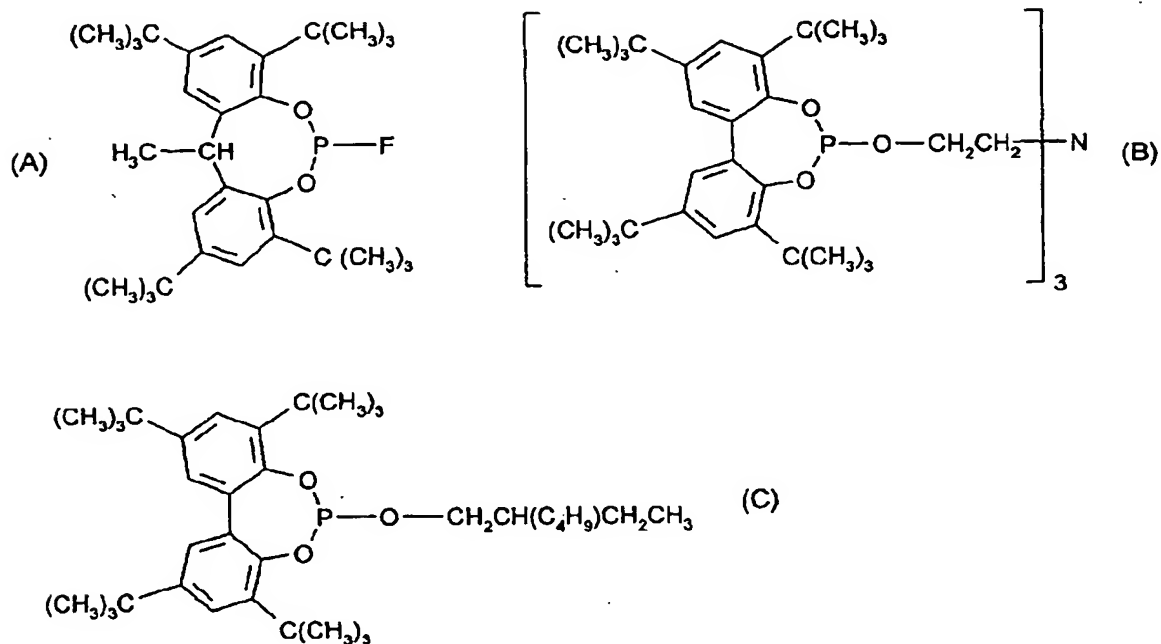
ビス ( 2 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル ) メチルホスフィット、

ビス ( 2 , 4 - ジ - 第三ブチル - 6 - メチルフェニル ) エチルホスフィット、

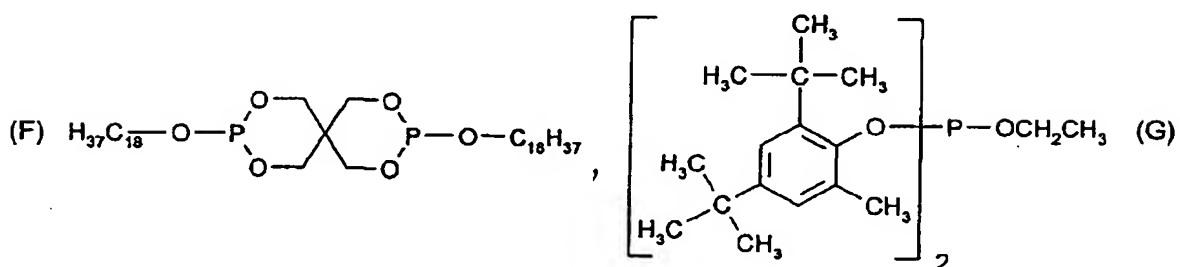
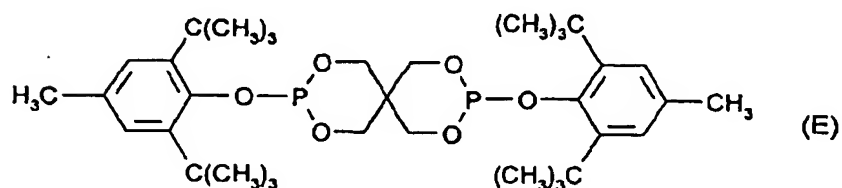
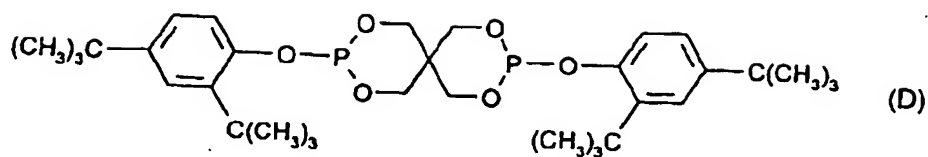
2 , 2' , 2'' - ニトリロ [ トリエチルトリス ( 3 , 3' , 5 , 5' - テトラ -  
第三ブチル - 1 , 1' - ビフェニル - 2 , 2' - ジイル ) ホスフィット ] 、 2 -  
エチルヘキシル ( 3 , 3' , 5 , 5' - テトラ - 第三ブチル - 1 , 1' - ビフェ  
ニル - 2 , 2' - ジイル ) ホスフィット。

特に好ましいものは以下のホスフィットである：

トリス ( 2 , 4 - ジ - 第三ブチルフェニル ) ホスフィット ( 登録商標イルガフ  
ォス (Irgafos) 168 , Ciba-Geigy ) 、 トリス ( ノニルフェニル ) ホスフィット







##### 5. ヒドロキシルアミン、例えば、

N, N-ジベンジルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジオクチルヒドロキシルアミン、N, N-ジラウリルヒドロキシルアミン、N, N-ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N, N-ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、ハロゲン化獣脂アミンから誘導されたN, N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

##### 6. ニトロソ、例えば、

N-ベンジル-アルファ-フェニル-ニトロソ、N-エチル-アルファ-メチル-ニトロソ、N-オクチル-アルファ-ヘプチル-ニトロソ、N-ラウリル-アルファ-ウンデシル-ニトロソ、N-テトラデシル-アルファ-トリデシル-ニトロソ、N-ヘキサデシル-アルファ-ペンタデシル-ニトロソ、N-オクタデシル-アルファ-ヘプタデシル-ニトロソ、N-ヘキサデシル-アルファ-ヘプ

タデシルーニトロン、N-オクタデシルーアルファーペンタデシルーニトロン、N-ヘプタデシルーアルファーヘプタデシルーニトロン、N-オクタデシルーアルファーヘキサデシルーニトロン、ハロゲン化獣脂アミンから誘導されたN, N-ジアルキルヒドロキシルアミンより誘導されたニトロン。

7. チオ相乗剤、例えば、

ジラウリルチオジプロピオネートまたはジステアリルチオジプロピオネート。

8. 過氧化物スカベンジャー、例えば

$\beta$ -チオジプロピオン酸のエステル、例えばラウリル、ステアリル、ミリスチルまたはトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾール、または2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリトリールテトラキス ( $\beta$ -ドデシルメルカプト) プロピオネート。

9. ポリアミド安定剤、例えば

ヨウ化物および／またはリン化合物と組合せた銅塩、および二価マンガンの塩。

10. 塩基性補助安定剤、例えば

メラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸Ca塩、ステアリン酸Zn塩、ベヘン酸Mg塩、ステアリン酸Mg塩、リシノール酸Na塩およびパルミチン酸K塩、カテコールアンチモン塩およびカテコール亜鉛塩。

11. 核剤、例えば

無機物質例えば、タルク、二酸化チタンまたは酸化マグネシウムのような金属酸化物、好ましくはアルカリ土類金属のリン酸塩、炭酸塩または硫酸塩；有機化合物例えば、モノーまたはポリカルボン酸およびその塩、例えば4-第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウムまたは安息香酸ナトリウム；イオン共重合体（「イオノマー (ionomers)」）のような重合性化合物。

12. 充填剤および強化剤、例えば

炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラス球、アスベスト、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉および天然物の粉もしくは繊維、合成繊維。

### 13. その他の添加剤、例えば

可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤 (rheology additives)、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、難燃剤、静電防止剤および発泡剤。

### 14. ベンゾフラノンまたはインドリノン、例えば

US-A-4325863号、US-A-4338244号、US-A-5175312号、US-A-5216052号、US-A-5252643号、DE-A-4316611号、DE-A-4316622号、DE-A-4316876号、EP-A-0589839号もしくはEP-A-0591102号に記載されているもの、または3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、5,7-ジ-第三ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラノ-2-オン、3,3'-ビス[5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラノ-2-オン]、5,7-ジ-第三ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラノ-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン、3-(2,3-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-第三ブチル-ベンゾフラノ-2-オン。

添加される他の安定剤の種類および量は安定化される基質の種類によっておよびその想定される用途によって決定されるが、多くの場合安定化される材料に基づいて0.0005-10重量%、例えば0.001-5重量%、好ましくは0.01-2.5重量%が添加される。

立体障害性アミン、例えば2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン誘導体との組合せで化合物No. 1,10,11および/または14の新規な態種を使用することが特に有利である。従って、本発明は(a)化合物14のβ-結晶態

種および／または化合物 N o . 1 , 1 0 , 1 1 および／または 1 4 の非晶質態種、および

( b ) 少なくとも 1 種の立体障害性アミン、いずれかの酸によるその塩または金属とのそれらの錯体からなる相乗性安定剤混合物に関し、ならびに

A ) 酸化性的、熱的および／または化学線的崩壊または増成を受け易い有機材料、

B ) 化合物 1 4 の  $\beta$  - 結晶態種および／または化合物 N o . 1 , 1 0 , 1 1 および／または 1 4 の非晶質態種、およびまた、

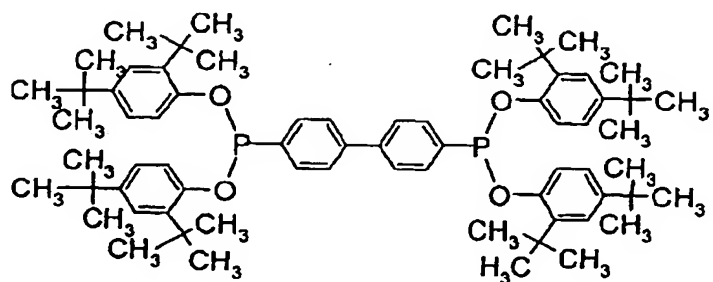
C ) 立体障害性アミン型の慣用の添加剤からなる組成物にも関する。

好ましい立体障害性アミンは、例えば、上記リストの項 2 . 6 の下に示されたものである。

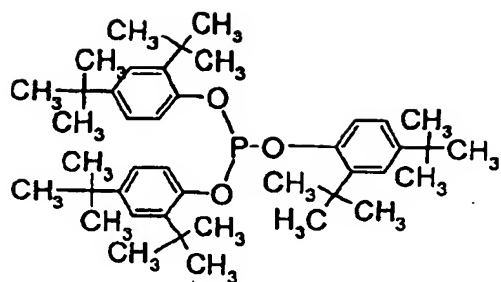
上記リストの項 2 . 8 の下に例示される、2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン型の補助安定剤と組合わせて新規な態種を使用することもまた特に有利である。

本発明を以下の実施例により説明する。実施例においてならびに本明細書の残りの記載、および特許請求の範囲において、他に言及しない限り、部またはパーセントの全ては重量に基づく。温度は、他に言及しない限り、示差熱分析 [ D S C ] によって 4 ° C / 分 ( 融点 ) または 2 0 ° C / 分 ( T<sub>g</sub> ) の昇温速度において測定される。

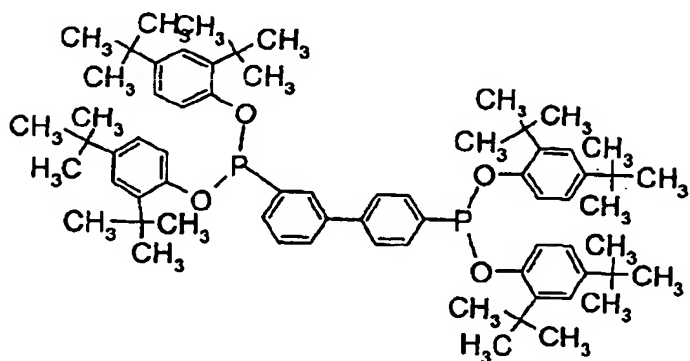
実施例では、化合物 A はビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) セバケートである。実施例では、化合物 B は商業的に入手可能な下記主成分を有する種々のホスホナイトの混合物 ( C A S - N o . 1 1 9 3 4 5 - 0 1 - 6 ) である：



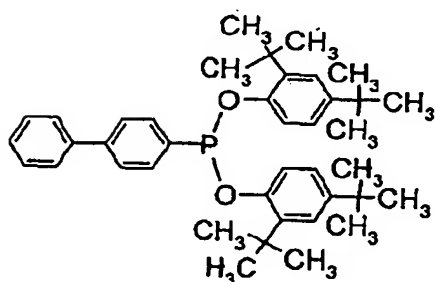
( 約 43% )



( 約 17% )



( 約 17% )



( 約 13% )

実施例および表においては以下の略号を使用する。

DSC : 示差走査熱量法 ( 量的動的示差熱分析 )

Tg または T<sub>c</sub> : ガラス転移温度 ( DSC , + 20 °C / 分 )

h , min : 時間 , 分

m . p . : 融点 ( DSC , + 4 °C / 分 )

#### 実施例 1 : 実験室規模における化合物 No . 1 の非晶質態種の製造

10 g の結晶質の粉末化した 2 , 2' - メチレンビス ( 4 - [ 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ] - 6 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - フェノール ) ( 化合物 No . 1 ) を 30 ml の煮沸ガラス器 ( boiling glass ) に装填する。そ

れを窒素下、スプーンシーブ ( spoon sieve ) および調節可能な熱風 ( hot blast ) を

介して間接的に加熱する（気温 235 – 245℃）。200℃において粉末は淡黄色の、透明なおよび低粘度の熔融物に変化し、それは205℃で焼戻される。

熔融物を水で15℃に冷却したステンレス鋼板に少しずつ（in portion）注いだ後、熔融物は速やかに高粘稠性になりそして自然に凝固する。ペレットは冷却した鋼板上に滴下することにより熔融物の一部から製造する。ガラス様の組成物は冷却板から容易に取り外せ、そして乳鉢において粉碎する。DSC（昇温速度 20℃/分）により非晶質構造が確認され、 $T_g = 72 - 75^\circ\text{C}$ である。

実施例 1 a：実験室規模における化合物 1 – 12, 18, 19 の非晶形の製造

実施例 1 で記載したように、30 ml の煮沸ガラス器に各々 10 g の結晶質の粉末化した化合物を装填し、それを窒素下で、スプーンシーブ (spoon sieve) および調節可能な熱風を介して間接的に加熱する。 $T > \text{融点 (m. p.)}$  の時点で、粉末は無色ないし非常に僅かに着色した透明の低粘稠性の熔融物に変わり、それは  $T_i$  において焼戻される。

熔融物を水で  $T_w$  に冷却したステンレス鋼板に少しずつ注いだ後、熔融物は速やかに高粘稠性になりそして自然に凝固する。ペレットは冷却した鋼板上に滴下することにより熔融物の一部から製造する。ガラス様の組成物は冷却板から容易に取り外せ、そして所望ならば  $T < T_g$  において乳鉢で粉末化する。

以下の表は、分子量、結晶形の融点（m. p.）および非晶形のガラス転移温度（ $T_g$ ；DSC による Cp – 急増 (leap)）を与える。

N o .	分子重 (g/mol)	m. p. (℃)	Ti (℃)	Tw (℃)	Tg (℃ ; + 20℃/min)
1)	658	197	205	15	73-74
2)	358	161	185	15	30-31
3)	594.8	177	190	15	59-60
4)	636.9	160	185	15	54-55
5)	775	179;243	250	15	97-98
6)	784	220	225	15	109-110
7)	553	200;221	225	15	69-70
8)	699	158	170	15	115-120
9)	685	148	165	15	44-45
10)	447.6	139	160	10	41-42
11)	323.4	154	170	5	19-20
12)	350.5	132	145	10	24-25
18)	552	163	170	10	52-55
19)	441.4	113	120	15	33-34

上記化合物の新規な非晶質態種はC u - k  $\alpha$  -放射線によるラインフリーX線回折ダイアグラムを示す。新規な非晶形はT<sub>g</sub>より下で固体であり、T<sub>g</sub>より上で可塑化する。

異なる剪断速度Dにおける、化合物(1)の、130℃における可塑性非晶質形態および公知の熔融物(液体状態200℃)の粘度に対する代表的なデータを以下の表に示す：データはレオマット-30/レオテンプ(Rheomat-30/Rheotemp)型の回転粘度計を使用して測定方式コーンおよびプレート(cone and plate)にて測定された。

表：可塑状態(130℃)および液体状態(200℃)に於ける化合物(1)の粘度(P a - s)

$D = 1 \text{ s}^{-1}$  $D = 3 \text{ s}^{-1}$  $D = 60 \text{ s}^{-1}$ 


---

可塑状態	40	40	20
液体状態		0.4	0.13

---

実施例2：非晶質ペレットの製造

化合物No. 1の溶融物を200-205℃、そして20kg/hの原料量で登録商標サンドヴィークロートフォーマー(SANDVIK-Rotoformer®) (給送幅0.25m)の装置によって滴下しそして水で15-25℃に調質した4.5m長の冷却コンベア上でペレット化する。必要とされる冷却時間をコンベア速度によって8秒ないし60秒の範囲に変化させ；滴下物の直径は1mm(8秒の冷却時間)ないし4mm(60秒の冷却時間)である。

実施例1に記載された特性を持つ非晶質ペレットが得られる。

実施例2a：化合物2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 18または19の各々のうちの1つの溶融物を実施例2に記載された方法によって加工する。実施例1aに記載された特性をもつ非晶質ペレットが得られる。

実施例3：新規な押出法における化合物(1)の使用

粉末化形態で重量測定され、19kg/hの原料量で2, 2'-メチレンビス(4-[1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル]-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール)を実験用二軸スクリュウ押出機(ビューラー(Buhler), DNDL44型)に加える。スクリュウ径は44mmであり、長さ/直径(L/D)の比は10バレルで40であり、スクリュウ回転速度は130min<sup>-1</sup>である。実験用押出機は以下に示すように加熱する：

バレル1(粉末添加)：冷却水(15℃),

バレル2/3/4：205℃で油,

バレル5/6/7：210℃で油,

バレル8/9/10：120℃で圧媒水。

これらの条件の下で、粉末は約70%がバレル7までに溶融する。初期に低い

粘度のペーストはバレル8から先は130℃に速やかに冷却される(半冷却した



熔融物成分約30%)。11barの動圧力において加熱されたダイプレート(223℃;各々2.5mmの2つのフリーホール)の後ろで切断可能なストランドが得られる。123秒<sup>-1</sup>の切断頻度の回転ナイフによるホットカットによって流動床クーラーにおいて半冷却され次いで空気により結晶化する柔らかいグラニュールが得られる。以下の特性が見出される:

粒径(最小-最大寸法): 2-5mm

嵩密度: 510-590kg/l

静置の角度(angle of repose): 40°

(DIN-ISO標準4324)

流動時間: 27秒( $\phi=25\text{mm}$ )

(DIN標準53492)

粉塵の発生: 5分後<0.1G%

(ヒューバツハ試験(Heubach test))

結晶度: 約95-99%

#### 実施例4: ポリカーボネートの安定化

4985gのポリカーボネート粉末(登録商標レクサン(Lexan®)145, 製造元: General Electric)を室温でヘンシェルミキサー(Henschel mixer)中で15gの新規安定剤(実施例1の生成物, 粉末化されたもの)と混合する。このように得られた粉末混合物を、ゴットフェルトエクトウルージオメーター(Gottfert Extrusimeter)MP2.3.0を260/270/280/280℃の温度設定でおよび60rpmおよび61.5バールの圧力および47.3Nmの剪断力で使用してグラニュールに加工する。

このように得られたグラニュールから射出成形法(ダイ温度300℃、熔融物の温度120℃)によって2mm厚のプレートを製造する。

アトラスウエザロメーター(Atlas Weatherometer)C165内で以下の条件下でこのプレートを光に曝露する:

ブラック標準温度63℃

相対湿潤度60%(乾燥相)

周期 102分乾燥／18分湿潤

照射 340nmで0.35W/m<sup>2</sup>

耐候試験が開始される前に、次いで一定の間隔で、黄色度指数（YI，ASTM D 1925）を測定することにより試料の変色を検査する。結果を表1にまとめる；YI（0）は最初の色（＝耐候試験が開始される前の黄色度指数）を示す。

表1： 耐候試験前とその間での黄色度指数（YI）および脆化

安定剤	耐候試験 時間／h			
	0	500	950	1214
0.3%	6.5	6.7	11.5	16.1

新規な安定剤は耐候試験において優れた効力を示す。

#### 実施例5：固体単一相非晶質混合物の製造

2，2'-メチレンビス（4-[1，1，3，3-テトラメチルブチル]-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール）（化合物1）とトリス（2，4-ジ-第三ブチルフェニル）ホスフィット（融点180-185℃）との、重量比10：1および5：1の混合物を実施例1に記載された方法に従って熔融しおよび冷却する。

これにより、 $T_g = 65 - 67^\circ\text{C}$ （10：1の混合物）および $T_g = 61 - 63^\circ\text{C}$ （5：1の混合物）の単一相非晶質混合物が得られる（以下の表，試料aおよびbに比較して示す）。

他の単一相非晶質混合物は上記方法によって得られる。各々10gの粉末化した混合物を煮沸ガラス器中に入れ、窒素下、温度 $T_1$ にて熔融工程の間に均質化させる。次に混合物を標準大気下で温度 $T_w$ に冷却された表面により冷却する。使用した化合物、試験パラメータおよび得られた非晶質混合物のガラス転移温度 $T_g$ を下表にまとめる（量は混合物の合計重量に基づく重量％で示す。）

試料	化合物及び量	Ti(℃)	Tw(℃)	Tg(℃)
a)	9.1%の化合物16, 90.9%の化合物1	205	18	65-67
b)	16.7%の化合物16, 83.3%の化合物1	205	18	61-63
c)	16.7%の化合物16, 83.3%の化合物5	245	18	76-80
d)	50%の化合物16, 50%の化合物6	220	15	62-63
e)	33.3%化合物16, 66.7%化合物6	225	15	76-79
f)	50%の化合物13, 50%の化合物2	165	15	48-49
g)	50%の化合物13, 50%の化合物4	165	15	49-51
h)	50%の化合物13, 50%の化合物3	180	15	52-54
i)	50%の化合物13, 50%の化合物5	245	15	62-63
j)	50%の化合物13, 50%の化合物6	220	15	67-68
k)	50%の化合物13, 50%の化合物7	230	15	65-66
l)	50%の化合物13, 50%の化合物10	140	15	45-46
m)	50%の化合物13, 50%の化合物9	150	15	46-47
n)	50%の化合物13, 50%の化合物11	150	15	34-36
o)	50%の化合物13, 50%の化合物1	200	15	56-57
o1)	50%の化合物13, 50%の化合物12	135	13	33-34
o2)	50%の化合物13, 50%の化合物19	125	13	42-44
o3)	50%の化合物13, 50%の化合物15	205	18	60-61
o4)	50%の化合物13, 50%の化合物B	135	18	40-41
o5)	10%の化合物13, 90%の化合物16	195	15	39-40
o6)	30%の化合物13, 70%の化合物16	190	15	39-40
o7)	50%の化合物13, 50%の化合物16	190	15	41-42
o8)	70%の化合物13, 30%の化合物16	170	15	44-45
o9)	90%の化合物13, 10%の化合物16	140	15	45-46
p)	33.3%の化合物A, 66.7%の化合物6	220	15	35-36

---

q)	15% の化合物 12; 28.3% の化合物 13; 56.7% の化合物 16	200	18	38-39
r)	15% の化合物 12; 42.5 %の化合物 13; 42.5 %の化合物 16	200	18	40-41
s)	15% の化合物 12; 56.7% の化合物 16; 28.3 %の化合物 6	200	18	57-59
t)	15% の化合物 12; 42.5 %の化合物 16; 42.5 %の化合物 6	225	18	56-57

---

化合物 A はビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル ) セバケートである。

化合物 B はホスフィット混合物 ( C A S - N o . 1 1 9 3 4 5 - 0 1 - 0 6 ; 導入部の例示を参照 ) である。

#### 実施例 5 a : 化合物 1 3 の色安定化

実施例 5 に従って製造され、かつ化合物 1 3 を含む非晶質混合物の幾つかを色安定性試験にかける。この目的のため、以下の表に列挙される試料を大気条件下で密閉されたガラス容器中で日光に曝露する。

純粋な非晶質化合物 1 3 は比較として役立つ。以下に示した貯蔵時間後、試料の変色を目視的に評価する。

試料	1週間	1 カ月	2 カ月 [貯蔵期間]
化合物 13	無色	緑色	黄緑色
f)	無色	すみれ色	すみれ色
g)	無色	淡緑色	緑色
h)	無色	淡緑色	緑色
i)	無色	淡緑色	黄緑色
j)	無色	淡緑色	緑色
k)	無色	淡緑色	黄緑色
n)	無色	淡黄色	黄色
o)	無色	黄色	黄色
o1)	無色	無色	
o2)	無色	淡黄色	黄色
o3)	無色	無色	無色
o4)	無色	無色	無色
o5)	無色	白色*	白色*
o6)	無色	白色*	白色*
o7)	無色	無色	無色
o8)	無色	無色	無色
o9)	無色	無色	
q)	無色	無色	
r)	無色	無色	

\* 化合物 No. 16 の再結晶化の開始

貯蔵した場合、本発明により色安定化された試料 o1, o3 - o9, q および r は純粋な化合物 13 よりもまたはホスフィット (ホスホナイト) またはベンゾフラノン以外の安定剤を用いる化合物 13 の混合物よりも極めて低い変色傾向を示す。

実施例 6 : グラニュールの製造のための半冷却した熔融物の使用

化合物 1 3 , 1 2 および 1 6 よりなる粉末化した混合物 A (混合物 B に対応) (混合比は表 6 b 参照) を重量測定的に  $20 \text{ kg/h}$  の原料量で実験用二軸スクリーュー押出機 (ビューラー (Buhler) D N D F 4 4 型) に加える。スクリーュー径は  $44 \text{ mm}$  であり、長さ/直径 ( $L/D$ ) の比は 6 バレルで 24 であり、スクリーュー回転速度は  $100 \text{ min}^{-1}$  である。実験用押出機のパレルは粉末の一部分のみが (約 30 重量%) が  $130^\circ\text{C}$  の組成物温度にてバレル 4 までに熔融されるように調整される (温度プロフィール: 表 6 a 参照)。このように得られた熔融物は、混合比 65 : 35 (75 : 25 に対応) で化合物 1 3 (融点 =  $115^\circ\text{C}$ ) および 1 2 (融点 =  $132^\circ\text{C}$ ) よりなり、低粘度の熔融物であり、そして化合物 1 6 (融点 =  $186^\circ\text{C}$ ) が結晶質相として分散される、一つの単一微小均質連続相を形成する。

バレル 5 から、組成物は約  $65^\circ\text{C}$  (半冷却した熔融物成分 25 - 30 重量%) に半冷却され、次いで可塑状態 (連続相の、 $T_g < T < \text{融点}$ ) で、10 - 12 バールの動圧力で各々  $2.5 \text{ mm}$  の 6 つのフリーホールを有する加熱されたダイブレートに押し通されて、切断可能なストランドが得られる。

$80 - 100 \text{ s}^{-1}$  の切断頻度の回転ナイフによるホットーカット (切断長さ 2 -  $2.5 \text{ mm}$ ) により、最初に軟性グラニュール ( $T > T_g$ ) が得られ、その凝固は実質的にいかなる二次的結晶化を伴わずに流動床クーラーにて行われる。

得られたグラニュール (表 6 c 参照) は低粉塵性および流動性であり、そして化合物 1 3 (55 - 65 重量%) および化合物 1 2 (35 - 45 重量%) よりなる、単一層非晶質成分 (DSC によれば 22 - 27 重量%) からなる。

化合物 1 2 , 1 6 および 6 よりなる他の粉末化した混合物 C (混合物 D に対応) は混合物 A および B に対して上記で記載されたと同様に製造されるが、添加は  $22 \text{ kg/h}$  およびスクリーュー回転速度は  $50 \text{ min}^{-1}$  で行われる。温度プロフィールおよび混合比は表 6 a および 6 b に見出され; グラニュールの特性は表 6 c にまとめる。バレル 4 までは粉末の一部分のみが (約 30 重量%) が約  $150^\circ\text{C}$  の組成物温度で熔融される。混合比約 50 : 50 で化合物 1 2 (融点 =  $132^\circ\text{C}$ ) および 1 6 (融点 =  $186^\circ\text{C}$ ) よりなる低粘度の熔融物は、化合物 6

(融点 = 220℃) が分散される連続相として得られる。

バレル 5 から、組成物は約 120℃ (半冷却した溶融物成分 20 - 25 重量%) に半冷却されそして上に記載したと同様に 7 - 8 バレル (混合物 C) または 13 - 15 バレル (混合物 D) の動圧力で 100 秒<sup>-1</sup> の切断頻度で造粒されるストランドに加工する。化合物 16 は次いで流動床クーラーで結晶化される。このように得られたグラニュールは低粉塵性、流動性でありおよび化合物 12 (約 95 重量%) および化合物 16 (約 5 重量%) よりなる単一相非晶質成分 (DSC によれば 12 - 15 重量%) からなる。

表 6 a : 押出の温度プロフィール ; バレル 1 において粉末は添加される。

	混合物 A	混合物 B	混合物 C	混合物 D
バレル 1 : 水	18℃	18℃	18℃	18℃
バレル 2 + 3 : 油	140℃	130℃	160℃	160℃
バレル 4 : 油	130℃	130℃	160℃	160℃
バレル 5 : 水	18℃	18℃	100℃ (蒸気)	70℃
バレル 6 : 水	18℃	18℃	100℃ (蒸気)	105℃ (蒸気)
ダイブレード : 油	80℃	80℃	130℃	130℃

表 6 b : グラニュールの化学的 - 物理学的組成 (重量% による量)

## 化合物13 化合物12 化合物16 化合物 6 合計 DSC分析 (℃)

混合物 A:

非晶質相	13-15%	9-11%	< 0.5%	----	22-26%	T <sub>g</sub> = 38-39
結晶相	13-16%	4-6%	> 56 %	----	74-78%	m. p. = 110; 166
合計:	28.3%	15%	56.7%	----	100%	

混合物 B:

非晶質相	15-18%	7-9%	< 0.5%	----	23-27%	T <sub>g</sub> = 41-42
結晶相	24.5-27.5%	6-8%	> 42 %	----	73-77%	m. p. = 102; 160
合計:	42.5%	15%	42.5%	----	100%	

混合物 C:

非晶質相	----	11-12%	< 1%	<0.5%	11-13%	T <sub>g</sub> = 29-30
結晶相	----	3-4%	>56 %	>28 %	87-89%	m. p. =122; 160; 180-200
合計:	----	15%	56.7%	28.3%	100%	

混合物 D:

非晶質相	----	13.5-14.5%	< 1%	< 0.5%	14-15%	T <sub>g</sub> = 30-31
結晶相	----	0.5-1.5%	>41.5%	> 42 %	75-76%	m. p. =120; 163; 170-200
合計:	----	15%	42.5%	42.5%	100%	

表 6 c : グラニュールの特性



混合物:	A	B	C および D
- 粒径 (mm; 最小-最大寸法):	1.5 - 3.5	1.5 - 3.5	1.5 - 3.5
- 嵩密度 (kg/l):	0.52-0.57	0.51-0.56	0.53-0.56
- 静置の角度 (°; DIN-ISO- 標準 4324):	37	38	35
- 流動時間 (秒; DIN 53492; 15 mm)	10	10.5	10
- 粉塵の形成	0.22	0.26	0.24
(5分後における重量%; Heubach 試験):			
- 最大貯蔵温度 (°C):	35	35	30

#### 実施例 7 : 流動床造粒による化合物 14 の $\beta$ -形の製造

2 kg の 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール (化合物 No. 14) を熔融物の形態で 190 °C で容器内に入れ、そして 2 液ノズルを介して磨砕した化合物 14 の 300 g を含む流動床上に空気流速度 1 - 1.5 m/s で噴霧する。生成物はグラニュール (凝集物) の形成とともに凝固し 60 % より多い  $\beta$ -形よりなる。

#### 実施例 8 : 小球化 (prilling) による化合物 14 の $\beta$ -形の製造

2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール (化合物 No. 14) を熔融物の形態で容器内に入れ、そしてプリルタワー (prill tower) のヘッドにおいて噴霧しおよび 156 °C より下の温度にて空気を介する自由落下により凝固させそしてタワーの脚部において取り出す。得られた生成物は 60 % より多い  $\beta$ -形よりなる。

#### 実施例 9 : 焼戻 (tempering) による化合物 14 の $\beta$ -形の製造

100 g の 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール (化合物 No. 14) をいかなる溶液の添加することなく実験用熱風乾燥器 (blade dryer) 中、15 時間、145 °C に保つ。その後の X 線試験は生成物が 90 % より多くが  $\beta$ -形で得られたことを示す。

#### 実施例 10 : 溶解及び再結晶化による化合物 14 の $\beta$ -形の製造

熱風乾燥器中、1600 kg の 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール (化合物 No. 14) を 240 k

g のキシレンと共に装填し、混合物を 145℃ の加熱温度にて 5 時間保つ。キシレンは蒸留で除去しおよび乾燥器中の内容物を 100℃ に冷却し、水 100 l を装填し、次いで再度蒸留によりそれを除去し、そして生成物を乾燥させる。このように得られた生成物は完全に  $\beta$  - 形よりなる。

実験室規模において 750 g の化合物 14 を同様の方法により 250 g の 2 - ブタノールおよび 150 g のキシレンと共に装填し、混合物を 30 分間還流し、この初期温度は 109℃ でありおよび次いでホットクーリングによって 50℃ にまでにし、ろ過しそして乾燥させる。このように得られた生成物は完全に  $\beta$  - 形よりなる。

#### 実施例 11 : 化合物 14 の非晶形の製造

5 g の結晶質の粉末化した 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - 第三ブチルフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール ( 化合物 No . 14 ) を 10 ml の試験管に入れ、窒素下で乾燥炉中、加熱する。157 - 159℃ にて 10 ないし 15 分後、粉末は淡黄色、透明および低粘稠性の熔融物に変わる。熔融物を少しずつ 0℃ に冷やしたステンレス鋼上に注ぐと速やかに高粘稠性になりおよび自然に凝固する。ペレットは冷却された鋼鉄プレート上に滴下することにより熔融物の一部から製造される。ガラス様組成物は冷却板から容易に離すことができ、冷却された乳鉢内で粉末にされる。DSC により非晶質構造、 $T_g = 22^\circ\text{C}$  が確認される。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No. PCT/EP 98/01975				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 6	B01J2/00	C08K5/00	C07D249/20	C07C323/21
	C07C39/15	C07D251/30	C07C243/32	C07D211/46
	C07C69/612	C07F9/6571	C07F9/145	C07C235/34
				C07D307/83
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
IPC 6 B01J C08K				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	US 5 597 857 A (THIBAUT DANIEL ET AL) 28 January 1997 cited in the application see examples 2,3 ---			1-7
X	US 5 489 636 A (SHUM SAI P ET AL) 6 February 1996 see example 1 ---			5
X	US 5 276 076 A (PASTOR STEPHEN D ET AL) 4 January 1994 see example 1 ---			5
X	US 5 373 040 A (PASTOR STEPHEN D ET AL) 13 December 1994 cited in the application see column 11, line 6-9; examples 1,3 ---			5-7
	-/-			
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report	
27 July 1998			20. 11. 98	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Voigtländer, R	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No.  
PCT/EP 98/01975

## C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 255 743 A (ENICHEM SINTESI) 10 February 1988 cited in the application see claims 3-7; example 1 -----	5,6
X	EP 0 278 597 A (GEN MOTORS CORP) 17 August 1988 cited in the application see claims 1-18; examples 1-6 -----	5-7
A	EP 0 514 784 A (ENICHEM SINTESI) 25 November 1992 see claim 1; example 1 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/01975

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. CLAIMS: 1-7      2. CLAIMS: 8-11, 18-23      3. CLAIMS: 8-11, 18-23  
4. CLAIMS: 8-11, 18-23      5. CLAIMS: 8-11, 15-23      6. CLAIMS: 8-11, 18-23  
7. CLAIMS: 12-14, 18-23

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

CLAIMS: 1-7

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01975

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5597857 A	28-01-1997	AU 4061395 A	04-07-1996
		BR 9506100 A	23-12-1997
		CA 2166022 A	29-06-1996
		CN 1132763 A	09-10-1996
		CZ 9503475 A	17-07-1996
		EP 0719824 A	03-07-1996
		FI 956206 A	29-06-1996
		JP 8333477 A	17-12-1996
		NO 955307 A	01-07-1996
		SK 165395 A	03-07-1996
		SG 33638 A	18-10-1996
		ZA 9510968 A	08-07-1996
US 5489636 A	06-02-1996	CA 2175528 A	04-11-1996
		DE 19617351 A	07-11-1996
		FR 2733751 A	08-11-1996
		IT M1960852 A	03-11-1997
		JP 8301889 A	19-11-1996
US 5276076 A	04-01-1994	AT 148124 T	15-02-1997
		AU 687022 B	19-02-1998
		AU 5615894 A	22-06-1994
		CA 2148476 A	09-06-1994
		CZ 9501374 A	18-10-1995
		DE 69307734 D	06-03-1997
		DE 69307734 T	09-10-1997
		EP 0670841 A	13-09-1995
		ES 2099575 T	16-05-1997
		JP 8503947 T	30-04-1996
		MX 9307468 A	31-05-1994
		SK 71695 A	13-09-1995
		WO 9412506 A	09-06-1994
		US 5373040 A	13-12-1994
		ZA 9308892 A	01-06-1994
US 5373040 A	13-12-1994	US 5276076 A	04-01-1994
		AT 148124 T	15-02-1997
		AU 687022 B	19-02-1998
		AU 5615894 A	22-06-1994
		CA 2148476 A	09-06-1994

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 98/01975

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5373040 A		CZ 9501374 A	18-10-1995
		DE 69307734 D	06-03-1997
		DE 69307734 T	09-10-1997
		EP 0670841 A	13-09-1995
		ES 2099575 T	16-05-1997
		JP 8503947 T	30-04-1996
		MX 9307468 A	31-05-1994
		SK 71695 A	13-09-1995
		WO 9412506 A	09-06-1994
		ZA 9308892 A	01-06-1994
EP 0255743 A	10-02-1988	CA 1282427 A	02-04-1991
		CN 1021321 B	23-06-1993
		DE 3772291 A	26-09-1991
		DK 380087 A	26-01-1988
		GR 3002633 T	25-01-1993
		IN 170211 A	29-02-1992
		JP 63035544 A	16-02-1988
		SU 1795964 A	15-02-1993
		US 4886900 A	12-12-1989
		ZA 8705316 A	26-01-1988
EP 0278597 A	17-08-1988	US 4750251 A	14-06-1988
		AU 606914 B	21-02-1991
		AU 1077588 A	18-08-1988
		CA 1296647 A	03-03-1992
		DE 3870900 A	17-06-1992
		JP 63201310 A	19-08-1988
		MX 169830 B	27-07-1993
		US 4782661 A	08-11-1988
EP 0514784 A	25-11-1992	IT 1247941 B	05-01-1995
		CA 2068840 A	18-11-1992
		JP 5179056 A	20-07-1993
		US 5240642 A	31-08-1993

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 07 C 235/34		C 07 C 235/34	
323/21		323/21	
C 07 D 211/46		C 07 D 211/46	
249/20	5 0 2	249/20	5 0 2
251/34		251/34	H
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	
(31) 優先権主張番号	1 2 5 / 9 8		
(32) 優先日	平成10年1月20日(1998. 1. 20)		
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW		
(72) 発明者	ブライテンシュタイン, ベンジャミン スイス国, 4310 ラインフェルデン プル ファーヴェーク 5		
(72) 発明者	クライナー, クリストフ スイス国, 5073 ジップフーオーベルフリ ック ブルーメトシュティッヒ 10		
(72) 発明者	フォン フリーリンク, マティアス ドイツ連邦共和国, 79576 ヴァイル ア ム ライン シャイデンウエーベルガッセ 2		
(72) 発明者	フォン ビューレン, マルティン スイス国, 4132 ミュテンツ クリショナ シュトラッセ 25		
(72) 発明者	ジョッフロワ, アンドレ フランス国 68440 アブシェム リュ サン マルタン 23		



PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : B01J 2/00, C08K 5/00, C07D 249/20, C07C 323/21, 235/34, 39/15		A2	(11) International Publication Number: <b>WO 98/46342</b>  (43) International Publication Date: 22 October 1998 (22.10.98)
(21) International Application Number: PCT/EP98/01975 (22) International Filing Date: 3 April 1998 (03.04.98) (30) Priority Data: 874/97                      15 April 1997 (15.04.97)      CH 1055/97                    6 May 1997 (06.05.97)        CH 125/98                    20 January 1998 (20.01.98)    CH (71) Applicant: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). (72) Inventors: THIBAUT, Daniel; 12, rue de l'Altenbach, F-68730 Michelbach-le-Bas (FR). SCHMITTER, André; 7, rue des Alpes, F-68220 Hegenheim (FR). BREITEN- STEIN, Benjamin; Pulverweg 5, CH-4310 Rheinfelden (CH). KLEINER, Christoph; Blumetstich 10, CH-5073 Gipf-Oberfrick (CH). VON FRIELING, Matthias; Sel- denwebergasse 2, D-79576 Weil am Rhein (DE). VON BÜREN, Martin; Chrischonastrasse 25, CH-4132 Muttlenz (CH). GEOFFROY, André; 23, rue Saint Martin, F-68440 Habsheim (FR).		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Published <i>Without international search report and to be republished          upon receipt of that report.</i>	
(54) Title: PREPARATION OF LOW-DUST STABILISERS			
(57) Abstract			
<p>A description is given of an extrusion process for the preparation of a low-dust stabiliser, using a sub-cooled melt as granulation liquid, as well as of novel amorphous modifications of different stabilisers, including 2,2'-methylenebis(4-[1,1,3,3-tetramethylbutyl]-6-benzotriazol-2-yl-phenol), and of the <math>\beta</math>-crystalline modification of 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole and of the preparation thereof. The novel process affords products which are easy to handle and which are flowable, and the novel modifications have advantages as regards their preparation, processing and their use as stabiliser.</p>			